

Luiz Eloi Vieira Junior

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS Cu-ZrO₂ POR MEIO DE
PROCESSAMENTO COLOIDAL AQUOSO**

Tese submetida ao Programa de
Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciência e Engenharia
de Materiais

Orientador: João Batista Rodrigues
Neto

Coorientador: Dachamir Hotza

Supervisor durante período
sanduíche: Rodrigo Moreno
Botella

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Vieira Junior, Luiz Eloi

Produção de compósitos Cu-ZrO₂ por meio de processamento coloidal aquoso /

Luiz Eloi Vieira Junior; orientador, João Batista Rodrigues Neto; coorientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2014.

130 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Cobre. 3. Processamento coloidal. 4. Compósitos. I. Rodrigues Neto, João Batista. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Luiz Eloi Vieira Junior

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS Cu-ZrO₂ POR MEIO DE PROCESSAMENTO COLOIDAL AQUOSO

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 06 de julho de 2014.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

João Batista Rodrigues Neto,
Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Dachamir Hotza, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Aloísio Nelmo Klein, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Carlos Renato Rambo, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Márcia Barbosa Henriques
Mantelli, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Fernando dos Santos Ortega,
Dr.
Centro Universitário da FEI

Luiz Fernando Grespan Setz, Dr.
Universidade Federal do ABC

Este trabalho é dedicado aos meus
estimados amigos e aos meus
queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar o meu imenso agradecimento aos meus pais pela compreensão na minha escolha de carreira profissional. Ao professor Dr. João Batista pela orientação, incentivos durante todas as etapas do doutorado e pela sua amizade. Ao professor Dr. Dachamir Hotza pela bolsa de doutorado, pois possibilitou a continuidade do mestrado, pela amizade e orientação. Ao professor Dr. Aloísio Klein pelas conversas onde sempre aprendia algo novo. Aos amigos e colaboradores do laboratório de materiais (LabMat) por fornecer a estrutura necessária ao desenvolvimento do trabalho. Agradeço também a todas as pessoas que conheci durante o período que passei em Madrid no *Instituto de Cerámica y Vidrio* (ICV-CSIC), em especial ao grupo de processamento coloidal coordenado pelo estimado Dr. Rodrigo Moreno. Ao pessoal do Vitrocer, Cermat, LabCet, LCM, LaMate, LCME que estavam sempre dispostos a ajudar de alguma forma. À Capes e ao CNPq pelo suporte financeiro.

A imaginação é mais importante que o
conhecimento. Conhecimento auxilia por fora,
mas só o amor socorre por dentro.
Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda.
(Albert Einstein)

RESUMO

Esta tese de doutorado apresenta o desenvolvimento de uma metodologia de processamento para a estabilização de suspensões de partículas de cobre metálico reforçadas com nanopartículas de ZrO_2 , em meio aquoso, para a produção de componentes densos e porosos. Neste sentido, foi realizada uma etapa inicial de caracterização do pó de cobre, via química coloidal, analisando interações entre a superfície das partículas de cobre e o meio líquido em valores crescentes de pH e com a adição de um dispersante. Esta etapa viabilizou a produção de suspensões Cu-ZrO₂ com fluidez adequada até a concentração de 58% em volume (92% em massa). A seguir, as suspensões foram submetidas a três técnicas coloidais: colagem de barbotina (*slip casting*), colagem de fitas (*tape casting*) e réplica (*replica*). Mantendo-se a concentração de sólidos das suspensões de cobre, adicionaram-se nanopartículas de zircônia até 3% em volume. Foi empregada a técnica de colagem de barbotina para avaliar as condições de empacotamento de partículas e previsão do seu comportamento durante a sinterização. Para a obtenção das fitas, adicionou-se um ligante às suspensões na condição ideal de 3% em massa, fato que conferiu flexibilidade e resistência a verde às fitas processadas. A última técnica de processamento empregada foi a impregnação e réplica para a produção de componentes porosos. O comportamento térmico dos materiais foi avaliado de acordo com ensaios de dilatometria, análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). A adição das nanopartículas levou a um retardo na sinterização dos componentes devido à maior refratariedade da zircônia. Os materiais conformados foram sinterizados a temperaturas de até 1000°C em atmosfera de Ar/5% H_2 . Por fim, todos os materiais produzidos foram caracterizados por densidade e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização mecânica se deu por microdureza Vickers para os compactados colados. No caso das fitas sinterizadas, a caracterização mecânica foi realizada via ensaio de tração. O melhor resultado atingido foi com 1% em volume de zircônia, combinando propriedades reológicas e mecânicas.

Palavras-chave: Cobre; Processamento coloidal aquoso; Compósitos.

ABSTRACT

This thesis presents the development of a processing methodology for the stabilization of copper suspensions reinforced with ZrO_2 nanoparticles in aqueous medium to produce dense and porous components. Therefore, a previous stage of powder characterization, colloidal chemically was performed by analyzing interactions between the surface of copper particles and the liquid medium at increasing pH values and with the addition of a dispersant. This step enabled the production of Cu-ZrO_2 suspensions with adequate flowability at the concentration of 58vol% (92wt%). Subsequently, the suspensions were subjected to three colloidal techniques: slip casting, tape casting and replica. Maintaining the solids content of the copper suspension, zirconia nanoparticles were added up to 3 vol.%. The slip casting technique was applied to evaluate the particles packing conditions and their behavior during sintering. To obtain the tapes, a binder was added to the suspensions in the ideal condition of 3wt.%, which conferred flexibility and green strength. The latter technique employed was replica to produce porous components. The thermal behavior of the materials was evaluated according to dilatometry, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). The addition of nanoparticles led to a sintering impediment of the components due to increased refractoriness of zirconia. The green materials were sintered at temperatures up to 1000°C in $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ flowing atmosphere. Finally, all materials produced were characterized by density and scanning electron microscopy. This mechanical characterization was performed by Vickers microhardness. For sintered tapes, mechanical characterization was performed by tensile testing. The best result was achieved with Cu-1ZrO_2 combining rheological and mechanical properties.

Keywords: Copper. Colloidal processing. Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparativo entre curvas de potencial Zeta x pH para suspensões aquosas de Ni e NiO	26
Figura 2: Representação esquemática da formação de depósitos de carbono na superfície de um ânodo de Ni.....	31
Figura 3: MEV da superfície de um ânodo de Ni evidenciando a formação de bastonetes de carbono	32
Figura 4: Variação do potencial com a distância de uma partícula carregada...	35
Figura 5: Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos	44
Figura 6: Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo.....	45
Figura 7: Fluxograma de processo para a conformação de suspensões por colagem de barbotina	49
Figura 8: Esquema do processo de colagem de fitas.....	50
Figura 9: Esquematização das etapas de processamento de suspensões por impregnação e réplica	51
Figura 10: MEV do pó de cobre e MET das nanopartículas usadas neste trabalho.	53
Figura 11: Distribuição de tamanhos de partículas do pó de cobre.....	53
Figura 12: Descrição das etapas experimentais da pesquisa.	55
Figura 13: Sensor tipo duplo cone	57
Figura 14: Dispositivo nivelador (<i>doctorblade</i>) usado para produzir as fitas de cobre e Cu-ZrO ₂	61
Figura 15: Visualização da bancada para colagem de fitas (<i>tape caster</i>).....	61
Figura 16: Estrutura celular da esponja comercial aplicada ao processamento por réplica.	62
Figura 17: Curva de potencial Zeta em função do pH e da concentração de dispersante.	63
Figura 18: Diagrama de equilíbrio Cu-H ₂ O	65
Figura 19: Evolução do pH em função do tempo.....	66
Figura 20: Análise térmica do pó de cobre recebido: termogravimetria e análise térmica diferencial.	67
Figura 21: Curva de defloculação a partir de suspensões de cobre com 50% em volume.	68
Figura 22: Curvas de fluxo CR para as suspensões aquosas de cobre em diferentes concentrações de sólidos.	69
Figura 23: Comparativo relacionando viscosidade com a concentração de sólidos para as suspensões aquosas de cobre.	72
Figura 24: Curvas de fluxo CR para as suspensões aquosas de cobre e Cu-ZrO ₂ com concentração de sólidos de 58% vol.....	73
Figura 25: Curva de viscosidade das suspensões em função da concentração de nanopartículas de zircônia.....	73
Figura 26: Fratura do compactado colado verde de cobre puro.	76

Figura 27: Fratura do compactado colado verde Cu-1%ZrO ₂	76
Figura 28: Fratura do compactado colado verde Cu-3%ZrO ₂	77
Figura 29: Compactado colado verde de Cu-3%ZrO ₂ evidenciando o recobrimento das nanopartículas de zircônia.....	77
Figura 30: Retração dos compactados colados de Cu-ZrO ₂ em atmosfera de Ar/5%H ₂	78
Figura 31: Curva de pressões de vapor para o cobre, níquel e ferro. Temperaturas entre 500 e 1000°C	79
Figura 32: Evolução da densificação dos colados com a temperatura.	81
Figura 33: Curva de fluxo para as suspensões de Cobre para diferentes concentrações de ligante.....	82
Figura 34: MEV das vistas de topo das fitas de cobre e Cu-ZrO ₂ nas condições verdes.....	83
Figura 35: Comparativo entre os valores obtidos de densidades a verde dos compactados colados e das fitas produzidas de Cu-ZrO ₂	84
Figura 36: Fita de cobre puro com 3% em massa de ligante. Evidenciando a sua maleabilidade.	84
Figura 37: Termogravimetria da fita de cobre com 3% de ligante.....	85
Figura 38: Dilatometria do compactado colado de cobre com 3% de ligante....	86
Figura 39: MO das fraturas das fitas após a extração do ligante.....	88
Figura 40: MEV Superfície fraturada das fitas de cobre aos 350°C.....	89
Figura 41: Resultados obtidos de termogravimetrias durante o estágio de redução em atmosfera de Ar/5%H ₂ após a extração do ligante das fitas Cu-ZrO ₂	90
Figura 42: Densificação das fitas de cobre e Cu-ZrO ₂ em função da temperatura.	91
Figura 43: Espessuras das fitas de Cu-ZrO ₂ em função da temperatura.	92
Figura 44: MEV referentes às vistas laterais das fitas de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizadas aos 800°C.....	93
Figura 45: MEV referentes às vistas laterais das fitas de cobre e Cu-ZrO ₂ em maior aumento sinterizadas aos 800°C.....	94
Figura 46: Vista transversal das fitas de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizadas aos 1000°C.....	96
Figura 47: Vista lateral da fita de Cu-3%ZrO ₂ em maior aumento sinterizada aos 1000°C.	98
Figura 48: Imagem de MET da fita Cu-3%ZrO ₂ sinterizada a 800°C.	99
Figura 49: Imagem de MET para a análise por difração de elétrons.	99
Figura 50: Imagem de MET em campo escuro evidenciando a concentração de zircônia.	100
Figura 51: Estrutura das esponjas de cobre e Cu-ZrO ₂ após a eliminação do material de sacrifício.	102
Figura 52: Esqueleto da esponja de cobre após a eliminação do material de sacrifício.	103

Figura 53: Esqueleto da esponja Cu-1%ZrO ₂ após a eliminação do material de sacrifício.....	103
Figura 54: Esqueleto da esponja Cu-3%ZrO ₂ após a eliminação do material de sacrifício.....	104
Figura 55: MEV das esponjas de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizadas em 800°C. ...	105
Figura 56: Diferenças entre os tamanhos de grãos das esponjas de cobre puro e Cu-ZrO ₂	105
Figura 57: Parede fraturada da esponja Cu-3%ZrO ₂	106
Figura 58: Esponja após o processo de impregnação.....	107
Figura 59: Esponja após a eliminação do polímero a 800°C.	107
Figura 60: Esponja após a redução/sinterização a 800°C.....	107
Figura 61: Difratoograma do compósito Cu-3%ZrO ₂ sinterizado em 800°C.....	108
Figura 62: Microanálise química (EDS) do compósito Cu-3%ZrO ₂ sinterizado em 800°C.....	109
Figura 63: Curva tensão x deformação para as fitas de Cu-ZrO ₂ sinterizadas aos 800°C.....	112
Figura 64: Superfícies de fraturas das fitas sinterizadas a 800°C.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compósitos com matriz de cobre. Sendo, compactação a frio (CF) e compactação a quente (CQ).....	30
Tabela 2: Comparativo entre as propriedades físicas e mecânicas do níquel e cobre.....	33
Tabela 3: Valores típicos de pontos isoelétricos de materiais cerâmicos.....	36
Tabela 4: Tipos de dispersantes aplicados à estabilização de suspensões coloidais.	39
Tabela 5: Parâmetros para caracterização de dispersão de partículas.....	40
Tabela 6: Principais equações usadas para determinar o comportamento reológico de suspensões.....	47
Tabela 7: Classificação dos exemplos de diferentes métodos de processamento coloidal.....	47
Tabela 8: Composição química do pó de cobre.	52
Tabela 9: Descrição das técnicas de análises e classes de amostras.	58
Tabela 10: Quantidade de cobre diluído na água em função do pH.	63
Tabela 11: Comparativo entre concentração de poliacrilato de amônio e densificação dos colados de cobre a verde.	70
Tabela 12: Comparativo entre concentração de sólidos da suspensão de cobre e densificação dos colados de cobre a verde.....	70
Tabela 13: Correlação entre os valores obtidos de densidades dos pós de cobre e das composições Cu-ZrO ₂ com as densidades relativas a verde dos compactados colados.	75
Tabela 14: Ganho de massa das esponjas impregnadas Cu-ZrO ₂	100
Tabela 15: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizados aos 800°C.....	110
Tabela 16: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizados aos 900°C.....	110
Tabela 17: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO ₂ sinterizados aos 1000°C.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD - Análise Térmica Diferencial
D.T. - Densidade Teórica
ICP-AES - Espectrometria de Emissão Atômica Por Plasma Acoplado Indutivamente
ICV - *Instituto de Cerâmica E Vidrio*
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MO - Microscopia Óptica
PAA - Poliacrilato de Amônio
PCZ - Ponto de Carga Zero
PGMAT - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PMMA - Poli(metacrilato de metila)
SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*
TG - Termogravimetria
 V_A - Potencial de Atração
 V_T - Potencial Total
 $\dot{\gamma}$ - Taxa de Cisalhamento
 η - Viscosidade
 τ - Tensão de Cisalhamento
 Φ - Concentração de Sólidos
 $\Phi_{\text{máx}}$ - Concentração Máxima de Sólidos
 ψ_δ - Camada de Stern
 ψ_ζ - Potencial Zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1	MOTIVAÇÃO.....	25
1.2	OBJETIVOS	27
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	29
1.3	29	
2.1	COMPÓSITOS COM MATRIZ DE COBRE – PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES.....	29
2.2	ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS	33
2.2.1	<i>Estabilização eletrostática e potencial Zeta</i>	<i>34</i>
2.2.2	<i>Estabilização estérica.....</i>	<i>37</i>
2.2.3	<i>Estabilização eletrostérica</i>	<i>39</i>
2.3	REOLOGIA – CONCEITOS BÁSICOS.....	39
2.3.1	<i>Tipos de fluidos</i>	<i>42</i>
2.3.2	<i>Efeito do tempo sobre o comportamento reológico de suspensões</i>	<i>44</i>
2.3.2.1	Modelos reológicos.....	45
2.4	TÉCNICAS DE MOLDAGEM DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS	47
2.4.1	<i>Suspensões para colagem de barbotina</i>	<i>47</i>
2.4.2	<i>Suspensões para colagem de fitas</i>	<i>49</i>
2.4.3	<i>Impregnação e réplica</i>	<i>50</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	MATERIAIS	52
3.2	MÉTODOS.....	53
4.1.1	<i>Caracterização morfológica das partículas de cobre</i>	<i>56</i>
4.1.2	<i>Determinação das espécies solubilizadas</i>	<i>56</i>
4.1.3	<i>Determinação do potencial Zeta.....</i>	<i>56</i>
4.1.4	<i>Reometria</i>	<i>57</i>
4.1.5	<i>Técnicas de caracterizações térmicas.....</i>	<i>57</i>
4.1.6	<i>Determinação das densidades aparentes.....</i>	<i>58</i>
4.1.7	<i>Técnicas de microscopia</i>	<i>58</i>
4.1.8	<i>Difração de raios-X.....</i>	<i>59</i>
4.1.9	<i>Ensaio de tração e microdureza Vickers</i>	<i>59</i>
4.1.10	<i>Processamento por colagem de barbotina e colagem de fitas</i>	<i>60</i>
4.1.11	<i>Impregnação e réplica</i>	<i>61</i>

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE COBRE E ZIRCÔNIA.....	63
4.2	CONFORMAÇÃO DE SUSPENSÕES DE COBRE E ZIRCÔNIA	66
5.1.1	<i>Colagem de barbotina</i>	66
5.1.1.1	Influência das concentrações de nanopartículas de ZrO_2 nas curvas de fluxo e nas densidades a verde dos compactados colados	72
5.1.1.2	Análises dilatométricas dos compactados colados Cu e Cu- ZrO_2	78
5.1.2	<i>Colagem de fitas</i>	81
5.1.2.1	Análise térmica diferencial e termogravimetria	85
5.1.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	98
4.3	SINTERIZAÇÃO DAS ESPONJAS	100
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MICROANÁLISE QUÍMICA (EDS).....	108
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS COBRE E OS COMPÓSITOS CU-ZIRCÔNIA	109
5.1.4	<i>Microdureza Vickers</i>	109
5.1.5	<i>Resistência à tração das fitas sinterizadas aos 800°C</i>	110
6	CONCLUSÕES	114
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

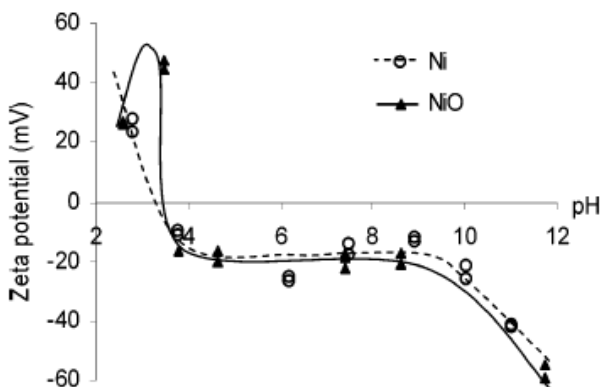
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 MOTIVAÇÃO

A manufatura de materiais densos e porosos via rotas coloidais já está sedimentada tanto na literatura quanto na indústria. A partir da utilização destas técnicas, é possível produzir componentes com propriedades controladas e com projeto microestrutural. A fundamentação em conceitos de reologia é uma ferramenta fundamental e necessária para alcançar os resultados desejados em termos destas rotas de processamento.

Nos últimos anos, muita dedicação vem sendo dispensada pelos pesquisadores do grupo de processamento coloidal do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) e seus colaboradores do Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), da Espanha, no sentido da busca da estabilização de suspensões coloidais aquosas de partículas metálicas, que possibilitem produzir produtos com aplicações específicas.[1 – 4] A Figura 1 apresenta um exemplo que demonstra a ideia conceitual que marcou o início destes trabalhos. Na figura mostram-se resultados de medidas de potencial Zeta em meio aquoso em função do pH tanto para um pó de níquel metálico quanto para seu óxido. Nela, pode-se observar a semelhança dos resultados entre os diferentes materiais. Assim, devido a semelhança entre as curvas, faz sentido propor que é viável produzir suspensões estáveis de pós metálicos em meio aquoso considerando somente a sua superfície como sendo a mesma de um pó óxido do mesmo metal. Ou seja, é possível se obter componentes metálicos pelas mesmas técnicas empregadas há anos na literatura para a produção de produtos cerâmicos.

Figura 1: Comparativo entre curvas de potencial Zeta x pH para suspensões aquosas de Ni e NiO. [5]



No caso dos pós metálicos, a dificuldade em dispersá-los em água está pautada, principalmente, nas suas características superficiais, e na densidade quase sempre superior às cerâmicas, resultando na tendência à sedimentação das partículas. [5] Quando um metal é exposto ao ar, prontamente se forma uma camada de óxido de alguns poucos nanômetros que é rapidamente estabilizada. Contudo, ao entrar em contato com a água a alteração da sua superfície se dá acordo com as condições de pH. [5]

O primeiro trabalho sobre reologia e processamento coloidal de suspensões aquosas com partículas metálicas de interesse publicado na literatura, no início dos anos 2000, foi o níquel, focado na produção de eletrodos para células combustíveis, revestimentos, e compósito metal-cerâmica. [1, 6] A partir de então, a produção bibliográfica científica em torno de materiais compósitos com matriz de níquel vem sendo amplamente divulgada. Isto despertou o interesse em se aplicar o processamento coloidal para outros metais, como aços inoxidáveis [7 – 9] e ferro puro [4].

Conceitualmente, os materiais

nanoestruturados/nanocristalinos são uma classe de materiais que compreende dimensões de até 100 nm em pelo menos uma das dimensões. Isso significa que estes cristais possuem elevada quantidade de interfaces disponíveis para promover diversas reações químicas e que, comparados aos materiais cristalinos com tamanhos

de grãos convencionais, os nanocristalinos possuem maiores resistências mecânicas, tenacidade e elevada sinterabilidade. [10] Materiais particulados com dimensões nanométricas ou coloidais tem como característica principal a formação de aglomerados fortes, devido a sua elevada área superficial específica. Dado este fato, rotas de processamento coloidal são amplamente utilizadas para promover a dispersão das partículas. A preferência pelos meios aquosos de dispersão para o manuseio e conformação de partículas coloidais é valorizada, dado o benefício da ausência de toxicidade e obviamente os custos envolvidos.

O cobre é um dos mais importantes metais não ferrosos que são utilizados em larga escala na indústria quando o requisito tecnológico é condutividade elétrica, abaixo apenas da prata. Geralmente, é usado na forma de ligas para aplicações estruturais onde se necessita alta resistência à corrosão, ductilidade, condutividades térmica e elétrica. [11] Suas aplicações vão além de componentes elétricos e mecânicos. É sabido que é um agente catalisador de reações de oxidação e síntese de hidrocarbonetos. Neste caso, a aplicação científica e tecnológica do cobre pode ser citada como alternativa para substituição do níquel em ânodos de células a combustível de óxido sólido (SOFC).

Dentro deste contexto, a presente proposta de tese de doutorado é inovadora, já que a mesma está direcionada ao entendimento dos fenômenos que ocorrem na dispersão de partículas metálicas de cobre em meio aquoso, bem como das interações com os aditivos de processamento. Além disso, pretende-se elucidar também como as partículas metálicas interagem com uma segunda fase cerâmica de ZrO_2 nanométrica e as implicações em diferentes métodos de conformação coloidal, no sentido de ser produzir compósitos de Cu-ZrO_2 .

1.2 OBJETIVOS

A presente tese de doutorado tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia de processamento que resulte na estabilização de suspensões de partículas de cobre metálico, juntamente com nanopartículas de ZrO_2 em meio aquoso, avaliando diferentes rotas de processamento coloidal para a produção de componentes compósitos Cu-ZrO_2 com possíveis aplicações mecânicas, elétricas e catalíticas. Para tanto, é necessário descrever

alguns objetivos específicos que estão fundamentalmente ligados aos aspectos inovadores deste trabalho e que constituem as hipóteses de pesquisa:

- Estudar a dispersão de cobre metálico em água aplicando os conceitos de reologia;
- Adicionar nanopartículas de zircônia e avaliar sua influência sobre as propriedades reológicas da suspensão de cobre;
- Aplicar técnicas de processamento coloidal (colagem de barbotina, colagem de fitas e processamento via réplica) buscando diferentes categorias de produtos densos e porosos;
- Caracterizar os produtos obtidos usando técnicas avançadas de avaliação micro e nanoestruturais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS COM MATRIZ DE COBRE – PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES

O cobre é um dos mais importantes metais não ferrosos que são utilizados em escala industrial. Sua principal propriedade requerida é a condutividade elétrica, na qual está abaixo apenas da prata. Comercialmente, cobre puro é aquele que a concentração mínima de cobre se dá a partir dos 99,3%. Com até 10 ppm de oxigênio, é chamado de *oxygen free*. Considera-se um material com muito baixa resistência mecânica e, portanto, é pouco aplicado em componentes estruturais. Sendo assim, muitos estudos vêm sendo realizados para conferir melhores propriedades mecânicas ao cobre sem comprometer demasiadamente as suas principais características. O uso de elementos de liga (Cr, Zr, Ni, Be, Si, Zn, Sn, Mn) busca aumentar a resistência mecânica. Contudo, outros mecanismos de endurecimento como, por exemplo, encruamento, refino de grão, precipitação e dispersão de partículas de segunda fase são aplicados que consequentemente [11 – 13] reduzem a condutividade elétrica.

A Tabela 1 mostra que basicamente as rotas de processamento de compósitos com matriz de cobre envolvem etapas de compactação e sinterização, para o caso da aplicação da metalurgia do pó, e o método de infiltração, quando há a fusão do metal por sobre fibras cerâmicas. Compósitos de cobre reforçados com alumina foram os primeiros a serem estudados. [11] A partir de então, outros materiais de reforço foram adicionados. O carbetos de silício é bastante utilizado como fase de reforço tanto na forma de partículas quanto na forma de fibras. Adicionalmente, outros compostos vêm sendo aplicados para produzir um endurecimento da matriz, sem perda sensível na condutividade elétrica. São exemplos o carbetos, compostos Ti_2SnC e $TiAlC_2$.

Tabela 1: Compósitos com matriz de cobre. Sendo, compactação a frio (CF) e compactação a quente (CQ).

Cerâmica	Aplicação	Processamento	Concentração (% vol.)	Morfologia	Diâmetro (µm)	Ref.
Al ₂ O ₃	Aumento da resistência mecânica	Reação in situ + CF + Sint.	20	Nanopartículas	-	[14]
	Aumento da resistência mecânica	Reação in situ + CF + Sint.	0 - 0,3	Nanopartículas		[11]
SiC	Aumento da resistência mecânica	Mistura + CQ	20 – 25	Fibras	100	[15]
	Dissipador de calor	Mistura + CQ	30 – 70	Partículas	-	[16]
	Aumento da resistência ao desgaste	Infiltração s/ pressão	55 – 70	Partículas	32	[17]
TiB ₂	Aumento da resistência mecânica	Fusão + reação in situ	0,8	Nanopartículas	50x10 ⁻³	[18]
Ti ₂ SnC	Aumento da resistência mecânica	Mistura + CF + Sint.	5 – 30	Partículas	0,5	[19]
TiAlC ₂	Aumento da resistência ao desgaste	Reação in situ + CQ	4,7 - 9,4	Partículas	-	[20]
Nanotubos de C	Aumento da resistência mecânica	Mistura + CQ	0 - 0,18	Nanotubos	2x10 ⁻³ - 20x10 ⁻³	[21]
Fibras metálicas	Aumento da resistência mecânica	CQ + laminação a frio	5 - 35	Fibras	193	[22]

Utilizando o exemplo das células a combustível de óxido sólido, do inglês, *SOFCS*, o principal material usado como ânodo é o níquel. Contudo, o maior problema tecnológico é a formação de

depósitos de compostos de carbono na sua superfície. Este mecanismo envolve inicialmente a etapa de adsorção do hidrocarboneto combustível sobre a superfície do catalisador. Em seguida, o hidrocarboneto é dissociado para carbono e hidrogênio através de reações de superfície. Uma vez separado, o carbono livre migra pelo reticulado cristalino do níquel e precipita na superfície posterior. Como consequência, se tem a formação de campos de tensões na estrutura cristalina do níquel que resulta na formação de trincas, comprometendo o desempenho do ânodo. Este mecanismo é conhecido como *Metal Dusting Process*. Os componentes da SOFC são feitos com materiais com tamanhos de partícula muito pequenos. Sua elevada área superficial contribui para o aumento da cinética de destruição da célula. [23 – 25] A Figura 2 mostra um exemplo da formação de filamentos de carbono sobre as partículas de níquel que compõe uma SOFC como discutido acima.

Figura 2: Representação esquemática da formação de depósitos de carbono na superfície de um ânodo de Ni. [25]

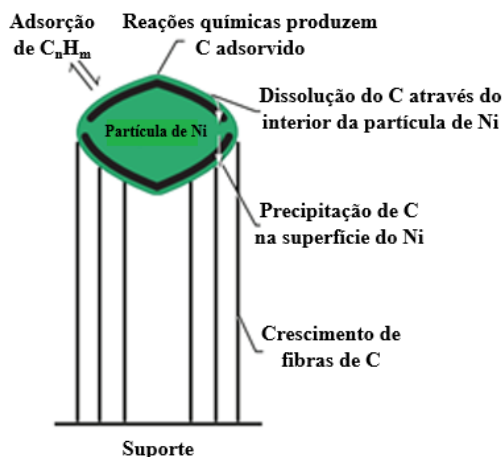
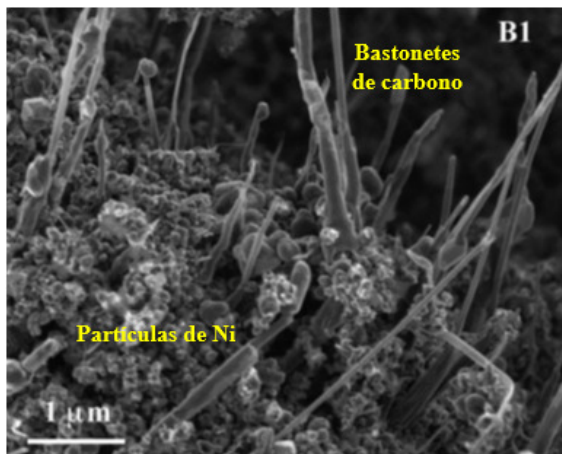


Figura 3: MEV da superfície de um ânodo de Ni evidenciando a formação de bastonetes de carbono. [24]



Uma das tentativas de solucionar este problema é a substituição do níquel pelo cobre na construção de ânodos de SOFC. O grande apelo à utilização de células a combustível se dá pela geração limpa de eletricidade. Dentre os combustíveis disponíveis, o etanol aparece com destaque, pois está disponível em abundância dada a produção agrícola nacional. Além disso, o etanol é um combustível renovável, de baixo custo e não contribui com o aumento do efeito estufa. [26 – 28] O uso de ânodos de cobre em células a combustíveis ganha a atenção dos pesquisadores como alternativa ao problema da perda de desempenho da SOFC pela deposição de carbono, pois não apresenta a formação desta camada e é razoavelmente tolerante à presença de enxofre, além de ser mais barato que o níquel. Já foi relatado, por exemplo, que o problema da deposição de carbono, observado nos ânodos à base de Ni, pode ser evitado utilizando ânodos de Cu/YSZ em temperaturas intermediárias. [27] O cobre tem alta condutividade elétrica e baixa atividade catalítica para a formação de carbono. No entanto, apresenta algumas limitações como a baixa atividade catalítica para a oxidação de combustíveis hidrocarbonetos e os baixos pontos de fusão do óxido de cobre e do cobre, que torna mais difícil a produção de compósitos com cobre e limita a operação da célula a combustível

de óxido sólido em temperaturas intermediárias, respectivamente. [27]

A Tabela 2 abaixo estabelece um comparativo entre algumas propriedades de importância entre o níquel e o cobre. Cabe evidenciar que o coeficiente de expansão térmica é uma propriedade muito importante já que será depositada uma camada de material metálico por sobre o suporte cerâmico. Neste caso, o cobre apresenta valor semelhante (cerca de 20% maior) que o níquel como mostrado na Tabela 2. [29 – 31]

Tabela 2: Comparativo entre as propriedades físicas e mecânicas do níquel e cobre. [12, 32, 33]

Propriedades	Material	
	Níquel	Cobre
Densidade (g/cm ³)	8,88	8,95
Potencial Eletroquímico (eV)	0,25	-0,34
Tensão de Escoamento (MPa)	59	33,3
Módulo de Elasticidade (GPa)	207	117
Coeficiente de Expansão Térmica (µm/m°C)	13,1	16,4
Condutividade Térmica (W/mK)	60,7	391
Ponto de Fusão (°C)	1455	1083

2.2 ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS

Conceitualmente, suspensões são misturas heterogêneas constituídas de sólidos particulados que estão dispersas em um meio líquido. Durante o processamento de suspensões coloidais, é necessária a dispersão de partículas de forma que permaneçam individualizadas no meio líquido. Isto acarreta em uma série de benefícios de processamento, como a produção de suspensões com maiores concentrações de sólidos, gerando peças com menos retração durante a secagem. Consequentemente, após a sinterização será alcançada uma microestrutura mais homogênea e um componente com melhores propriedades mecânicas. [34] O controle da dispersão de partículas dentro de uma suspensão é feito de acordo

com o balanço dos valores de potenciais de carácter atrativo (V_A) e repulsivos (V_T), aos quais os valores resultantes devem ser de origem repulsiva, conforme a Equação 1. Caso contrário, as suspensões se tornarão instáveis, com aglomeração das partículas e sedimentação. [34]

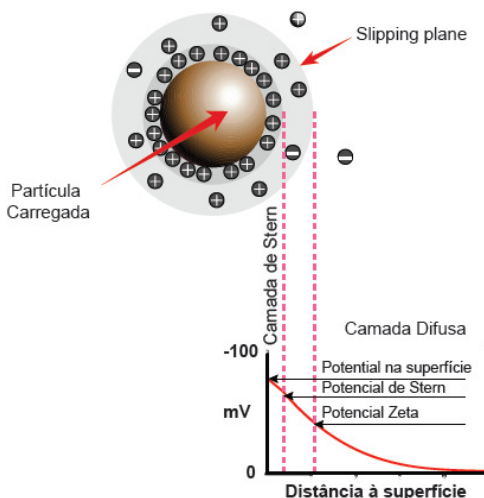
$$V_T = V_R + V_A \quad (1)$$

Assim, a estabilidade de suspensões coloidais pode ser obtida a partir de dois mecanismos: a estabilização eletrostática e o impedimento estérico. Também é possível promover a combinação destas duas possibilidades, que é conhecido por estabilização eletrostérica. [35]

2.2.1 Estabilização eletrostática e potencial Zeta

O mecanismo de estabilização eletrostático consiste na formação de uma nuvem de íons ao redor das partículas. [34 – 36] Desta forma, ao se inserir pós em um meio líquido, instantaneamente se forma uma nuvem de cargas elétricas ao seu redor, conhecida como dupla camada elétrica, mostrada na Figura 4. Esta região é formada por uma primeira camada de íons de sinais opostos (contra-íons) que está firmemente adsorvida a superfície por atração eletrostática e uma segunda camada mais externa (camada difusa). A região de interface entre as duas camadas é chamada camada de Stern (ψ_δ) e é nesta região onde ocorre o cisalhamento durante o fluxo de líquido.

Figura 4: Variação do potencial com a distância de uma partícula carregada. [37]

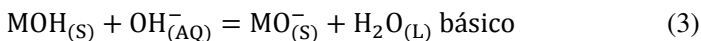
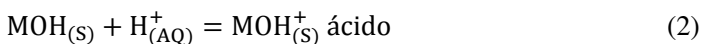


Associada à ilustração da partícula carregada, há a evolução do seu potencial elétrico. O potencial apresenta um valor máximo junto à superfície da partícula (potencial de superfície, ψ_0). A Figura 3 mostra que os contra-íons prontamente adsorvidos promovem um decaimento linear do valor de potencial até atingir a camada de *Stern* (potencial de *Stern*, ψ_δ). Esta região é muito importante na caracterização química das partículas. Sob aplicação de um potencial elétrico, as partículas adquirem velocidade (mobilidade eletrocinética). O valor obtido consiste no conceito de potencial Zeta (ψ_ζ) da partícula e é empregado para avaliar o potencial repulsivo entre as partículas. Sabendo-se que o potencial Zeta é determinado indiretamente a partir de medições de mobilidade eletroforética em função do pH do meio líquido, então se pode determinar o valor de pH onde o potencial de repulsão das partículas é zero. Este valor equivale à neutralização das cargas positivas e negativas. A esta condição dá-se o nome de ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (PCZ) [34] A Tabela 3 mostra os valores de potencial Zeta conhecidos para diversos óxidos.

Tabela 3: Valores típicos de pontos isoelétricos de materiais cerâmicos. [38 – 42]

Material	Fórmula Química	PCZ
Quartzo	SiO ₂	1
Sílica amorfa	SiO ₂	3 - 4
Rutilo	TiO ₂	4 - 5
Zircônia	ZrO ₂	5 – 5,5
Hematita	Fe ₂ O ₃	6 - 9
α Alumina	Al ₂ O ₃	9 - 9,5
Óxido de cobre	CuO	9,5
Óxido de níquel	NiO	10 - 11

O decaimento do potencial da partícula está relacionado com o tamanho e a valência dos íons ao seu redor. Íons grandes e com valência baixa são preferenciais por promoverem uma redução mais suave na curva de potencial pelo fato de que o tamanho provoca uma menor área superficial disponível para a adsorção e a sua valência resulta em uma redução mais branda das cargas superficiais da partícula. A forma com que se desenvolvem cargas superficiais ao redor das partículas está diretamente relacionada com o pH do líquido, como podem ser vistas nas Equações 2 e 3 abaixo. [34, 43]



O controle da estabilidade de suspensões está relacionado à maneira com que se estende a sua camada difusa. O primeiro modelo descrito para medir o tamanho da dupla camada foi o de Debye-Hückel, mostrado na Equação 4:

$$\psi = \psi_{\delta} \exp (-\kappa x) \quad (4)$$

Onde:

ψ_{δ} = potencial de Stern;

κ = parâmetro de Debye e;

d = distância.

O parâmetro de Debye (Equação 5) a uma dada distância é:

$$k = \left(\frac{e^2 \Sigma z_i^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Onde:

e = carga de elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C);

n = concentração volumétrica de íons presentes no meio líquido;

z = valência dos íons presentes no líquido;

k = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ mol⁻¹)

T = temperatura (K)

ε = constante dielétrica

A aproximação de Debye define a espessura da camada elétrica de uma dada partícula. Quanto maior o valor de κ menor será a espessura da dupla camada elétrica, resultando no menor valor de ψ_δ . Analisando a Equação 5, é evidente a necessidade de se conhecer o potencial Zeta da partícula e a concentração iônica do meio. Quanto maior o afastamento do ponto de carga zero (PCZ, ou ponto isoelétrico, PIE) maior será a sua condição de estabilidade. Caso contrário, se o pH estiver na faixa do PCZ as partículas tenderão a se aglomerar e estabelecer uma estrutura rígida (gel) sob a forma de uma suspensão floculada. [34, 40, 44]

2.2.2 Estabilização estérica

O mecanismo eletrostático apresenta uma série de limitações quanto ao controle da estabilidade de suspensões, como a dependência do pH da suspensão e a concentração de eletrólitos, estes que podem aumentar a força iônica do líquido e provocar a redução da resistência contra a aglomeração das partículas. Para solucionar este problema, se faz uso do mecanismo estérico. [44] O princípio se baseia na adsorção à superfície de moléculas orgânicas (geralmente de origem polimérica), onde atuam como agentes de repulsão física. [34, 43]

Para o polímero ser efetivo, deve haver interação atrativa entre a superfície da partícula e o polímero utilizado, senão pode ocorrer o efeito contrário indesejado à adsorção, que é a dessorção. Além disso, a espessura da camada de recobrimento deve ser extensa o

suficiente para não entrar na distância de forte atuação das forças de van der Waals. Por último, o polímero ainda precisa apresentar afinidade com o líquido. [34] Se comparada com o mecanismo eletrostático, o mecanismo estérico apresenta as seguintes vantagens:

- Apresenta pouca sensibilidade aos eletrólitos. Suspensões estabilizadas eletrostaticamente se comportam diferentemente se modificada a força iônica do líquido, que por sua vez altera a configuração da dupla camada elétrica;
- Permite a variação do meio líquido. Suspensões estabilizadas estericamente apresentam eficiência tanto em meio aquoso quanto em não aquoso;
- Exibe reversibilidade à floculação. Suspensões estabilizadas estericamente se encontram em condição termodinâmica favorável. Em contrapartida, suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável e a condição de aglomeração de partículas é a de menor energia, dificultando a sua redispersão. [34, 35]

Adicionalmente ao mecanismo de estabilização estérica, pode ser considerado um mecanismo de estabilização de suspensões o fenômeno de depleção. Diferentemente do mecanismo estérico, onde as moléculas do polímero recobrem as partículas e as mantêm dispersas no líquido, o fenômeno de depleção ocorre de maneira contrária, na qual este está dissolvido no líquido, porém não apresenta adsorção na superfície das partículas. Esta proposição foi descrita pelos pesquisadores Asakura e Oosawa, que propuseram que, na medida em que as partículas se aproximavam o polímero que se mantinha livre provocava floculação, de forma que as suas cadeias eram expulsas da região interparticular, que chegava a fazer-se menor que a própria cadeia polimérica. Nestas condições, para que o polímero possa entrar nesta região de separação entre partículas, é necessário um esforço de compressão ou distorção, que é energeticamente desfavorável. Assim, a região entre as partículas da suspensão está ocupada exclusivamente pelas moléculas do meio líquido, criando microdepósitos de dissolvente. [45]

2.2.3 Estabilização eletrostérica

Foi descrito que suspensões coloidais podem ser estabilizadas pela presença de uma nuvem iônica ao redor das partículas (estabilização eletrostática) e pela adição de polímeros. O último mecanismo é a combinação destes dois efeitos, conhecido como mecanismo de estabilização eletrostérica. [34, 35] Neste mecanismo, polímeros dispersantes específicos possuem grupos ionizáveis que adsorvem às partículas. Estes polímeros são chamados de polieletrólitos. No mecanismo eletrostérico, a carga superficial da partícula passa a ser influenciada também pela carga elétrica desenvolvida pela dissociação do eletrólito. A Tabela 4 mostra alguns dispersantes usados na estabilização de suspensões. Nota-se que os poliácridatos são preferenciais para a maioria das situações.

Tabela 4: Tipos de dispersantes aplicados à estabilização de suspensões coloidais.

Matriz	Fase Dispersa	Dispersante	Ref.
Al_2O_3	MgO	Polissulfonato	[46]
Al_2O_3	-	Poliácridato	[47]
Al_2O_3	Ni	Poliácridato	[48]
Fe	-	Poliácridato	[4]
Fe_2O_3	SiO_2	Poliácridato	[49]
Ni	-	Ácido oleico	[50]
Ni	SiO_2	Poliácridato	[51]
Ni	TiO_2	Poliácridato	[52]
Talco/Caulim/ Al_2O_3	-	Poliácridato	[53]
Zr_2O	-	Poliácridato	[54]
Zr_2O	-	Poliácridato	[55]

2.3 REOLOGIA – CONCEITOS BÁSICOS

De um modo geral a reologia estuda o comportamento de fluidos homogêneos sob a ação de tensões. É um termo de origem grega formada pelos radicais *rheos* (fluir) e *logos* (estudo). Reologia é um campo de estudo de grande importância do processamento

industrial de materiais particulados dados a necessidade produção, qualidade, armazenamento, bombeamento e transporte, onde em pelo menos uma etapa do processo houve a necessidade de dispersar pós num meio líquido. [56 – 58] Ao efetuar um estudo reológico para dispersão de partículas, é necessário conhecer as características da suspensão que se trabalha, como exibidas na Tabela 5. Estas características que estão enumeradas facilitam, na etapa de interpretação das curvas obtidas, correlacionar resultados e condições de produção e processamento das suspensões. [34, 59]

Tabela 5: Parâmetros para caracterização de dispersão de partículas. [60]

Propriedades Da Fase Dispersa	Distribuição de tamanhos Forma da partícula Densidade Energia de superfície Homogeneidade
Fase Contínua	Aquosa Não aquosa
Propriedades de Interface	Dupla camada elétrica Potencial Zeta Densidade de adsorção Espessura da camada adsorvida
Propriedades Coloidais	Fração de sólidos Estabilidade Reologia

No processamento coloidal, o meio líquido tem como função no sistema, atuar como agente de dispersão das partículas, dissolver sais, polímeros e outros aditivos dentro da suspensão. A espécie do líquido (aquoso ou não aquoso) usado na composição da suspensão

coloidal altera sua consistência, logo o comportamento reológico. [61] A utilização de água é mais usual devido ao menor custo, disponibilidade ao uso e ausência de toxicidade. Para o caso dos líquidos orgânicos como álcool e acetona, seu uso é idealizado quando as partículas metálicas ou cerâmicas óxidas (MgO ou CaO) e não-óxidas (Si_3N_4 ou AlN) que compõe a suspensão reagem com a água ou quando a etapa de secagem é problemática, como a produção de substratos por colagem de fitas. [61 – 65]

Em suspensões altamente concentradas, além da concentração de sólidos, a morfologia das partículas e a sua distribuição de tamanhos também influenciam nos valores obtidos de viscosidades. O fluxo da suspensão provoca orientação das partículas e quanto maior a razão de aspecto das partículas, maior será a turbulência gerada pela dissipação de energia. O tamanho das partículas que compõe a suspensão é um fator muito importante e deve receber a devida atenção para se tenha um bom controle da sua estabilidade. Suspensões com partículas de menor tamanho de partícula exibem os maiores valores de viscosidade. Este comportamento é atribuído a grande interação entre duplas camadas elétricas, de forma que diminuindo o tamanho de partícula se aumenta da extensão da dupla camada e também por causa da diminuição do livre caminho médio entre as partículas. Suspensões constituídas de partículas com distribuição aberta garantem melhor empacotamento, permitindo redução da viscosidade. Isto ocorre porque partículas menores preenchem os interstícios das partículas maiores, diminuindo o volume ocupado pelo sólido. Consequentemente, a camada de água se torna mais espessa, diminuindo a viscosidade da suspensão. [57, 58, 66]

Suspensões concentradas apresentam um valor mínimo de tensão para iniciar o seu fluxo, denominada tensão de escoamento. Esta tensão se origina a partir da presença de partículas aglomeradas de modo que se forma uma estrutura rígida tridimensional. Isso se deve principalmente a partículas que possuem elevada área superficial e/ou de naturezas diferentes (partículas com sinais de carga opostos), a rugosidade também é um fator que pode gerar aglomeração devido a facilidade de contatos entre si. Entrelaçamento de cadeias poliméricas é mais um fator causador de tensão de escoamento. [34, 57, 58]

2.3.1 Tipos de fluidos

De forma geral, o comportamento reológico das suspensões pode ser classificado de acordo com quatro modelos: fluidos newtonianos, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham. Isaac Newton, em 1687, foi responsável pela primeira abordagem

matemática, correlacionando a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) que sofre um fluido com a aplicação de uma tensão externa (τ). Considerando que os fluidos se deformam continuamente, não é possível determinar um valor de deformação absoluta. Assim, a caracterização reológica de suspensões compreende taxas de deformação em função do tempo ($\dot{\gamma}$). [34]

O modelo de Newton é explicado pela representação de duas lâminas paralelas separadas a uma distância dx . Essas lâminas se movem com velocidades diferentes " v_1 " e " v_2 " sob ação de uma dada força F . O volume contido nessas lâminas sofre cisalhamento onde a taxa de deformação representa o gradiente de velocidade ao longo da distância de separação entre lâminas. Os resultados obtidos mostraram que havia uma relação de proporcionalidade entre taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão (τ) externa sobre as lâminas e para esta constante foi dado o nome de viscosidade de um fluido (η), conforme descrito pelas Equações 6 e 7. [34]

$$(\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}) \quad (6)$$

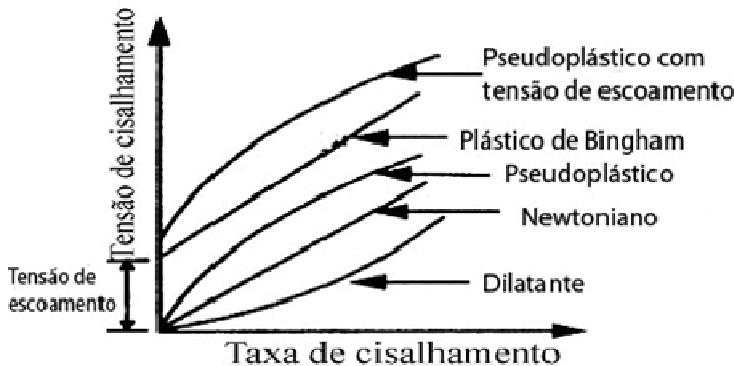
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

Considerando que os fluidos de interesse tecnológico desviam do comportamento newtoniano, ou seja, não apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, estes são chamados fluidos não-newtonianos. Estes fluidos têm seus valores de viscosidades dependentes da velocidade de cisalhamento. Para estes fluidos, é atribuída a nomenclatura de viscosidade dinâmica. Os casos mais comuns de fluidos não-newtonianos são aqueles que têm sua viscosidade reduzida conforme a taxa de cisalhamento aumenta. Estes fluidos são chamados de pseudoplásticos, e quando apresentam

um valor de tensão determinante ao escoamento são chamados de fluidos plásticos. Este comportamento reológico pode acontecer por vários fatores como as características físicas das partículas e dos aditivos que compõem a sua suspensão. No caso das suspensões, a presença de partículas com elevada área superficial possui elevada tendência à aglomeração. Estes aglomerados são estruturas tridimensionais porosas que absorvem água dentro dos seus poros e, com menos líquido no meio, há um maior número de colisões entre as partículas, aumentando assim a viscosidade da suspensão. [34] Ao sofrer cisalhamento, os aglomerados passam por mecanismos de quebra liberando a água aprisionada dentro dos poros. Além de ruptura de aglomerados, o fenômeno de pseudoplasticidade pode ser visto em sistemas líquidos, cujas moléculas ou cadeias poliméricas, durante seu repouso estão emaranhadas. Com a aplicação do cisalhamento há orientação preferencial das suas cadeias ao fluxo. Por último, a aplicação de cisalhamento rompe moléculas solvatadas, que também aprisionam moléculas de água na sua estrutura. Estes três fatores contribuem para o aparecimento da pseudoplasticidade.

Eventualmente os fluidos apresentam um aumento no valor de viscosidade a medida que se eleva a tensão/taxa cisalhante. A este comportamento dá-se o nome de dilatância. Esse comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. Para que haja escoamento nessa situação é necessário que o líquido flua através dos canais entre as partículas. Embora o fluxo de líquido entre as partículas seja relativamente fácil sob baixas taxas de cisalhamento, com o aumento da sua intensidade torna-se cada vez mais difícil, resultado do maior número de choques elas. Desta forma, todos os fatores que contribuem para a redução da distância média de separação entre as partículas e dificultam a movimentação relativa entre elas, favorecem o comportamento dilatante da suspensão. [34] Os fluidos plásticos de Bingham são aqueles que possuem um comportamento como o newtoniano, ou seja, possui uma relação linear de viscosidade com a taxa de cisalhamento, mas necessita de um valor nominal de tensão para iniciar o seu fluxo. A Figura 5 mostra os diferentes comportamentos reológicos dos fluidos relacionando tensão e taxa de cisalhamento.

Figura 5: Classificação reológica dos diferentes tipos de fluidos. [67]



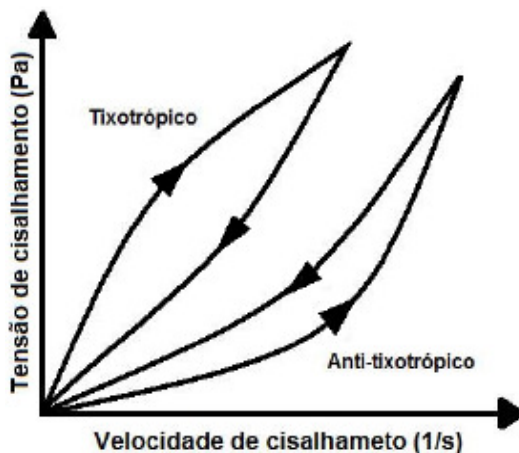
2.3.2 Efeito do tempo sobre o comportamento reológico de suspensões

O papel do tempo na caracterização reológica visa compreender mecanismos de fluxo conforme se mantém o fluido a um dado valor fixo de taxa de cisalhamento. Quando um fluido tem sua viscosidade reduzida conforme se evolui o cisalhamento, tem-se a pseudoplasticidade. Contudo, combinando a eventos de recuperação ao cessar o esforço recebe o nome de tixotropia. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. Isso é feito para a destruição dos aglomerados presentes na suspensão. Porém, essa quebra de aglomerados requer certo tempo e devido a esse fato, observa-se comportamento tixotrópico em suspensões. A vantagem tecnológica das suspensões com características tixotrópicas está no fato de que a suspensão no seu estado de repouso possui maior viscosidade e ao passar por etapas de transporte, bombeamento ou até mesmo o seu uso, tem-se uma condição melhor de escoamento. O grau de tixotropia é determinado experimentalmente já que é uma propriedade de processamento onde os tempos de aglomeração e quebra destes é variável e imprevisível. Parâmetros reológicos diferentes resultarão em curvas de histerese características, consequentemente o histórico de cisalhamento é um fator importante. A tixotropia é vista na curva de fluxo como sendo a área resultante

que compreende as curvas de subida e descida de todo o ensaio reológico.

O comportamento reológico oposto, na qual a viscosidade aumenta com uma taxa de cisalhamento constante se dá o nome de reopexia, também conhecida como anti-tixotropia. Este comportamento não é muito comum, mas é explicado com processos de gelificação e enrijecimento causado por transições de redox de espécies de superfície, formação de pontes de hidrogênio ou uniões eletrostáticas. Outro fator que pode originar reopexia é fator de forma e morfologia das partículas (plaquetas ou bastões) e o uso de dispersantes com cadeias poliméricas muito estendidas que compõem as suspensões. [34] A Figura 6 mostra curvas típicas de comportamentos dependentes do tempo.

Figura 6: Comportamento reológico de fluidos dependentes do tempo. [45]



2.3.2.1 Modelos reológicos

Para ter melhor compreensão dos comportamentos reológicos de suspensões foram descritos diversos modelos para determinar a viscosidade relativa e a máxima concentração de sólidos, ou o valor que mantém a mistura com consistência de suspensão. O primeiro foi o modelo de Einstein (Equação 8):

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\Phi \quad (8)$$

Onde:

$\eta_{rel} = \eta_{susp.}/\eta_{liq.}$ = viscosidade relativa da suspensão;

Φ = concentração de sólidos da suspensão.

Apesar do modelo de Einstein ser aplicável para alguns casos específicos, na grande maioria dos casos, onde a concentração de sólidos das suspensões é muito superior e desviam do comportamento previsto por Einstein. [57, 61] Para descrever a evolução da viscosidade de suspensões concentradas e o máximo empacotamento das partículas se usa com muita frequência o modelo de Krieger – Dougherty mostrado a seguir: [34, 44, 59, 61]

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{m\acute{a}x}}\right)^{-K_{m\acute{a}x}} \quad (9)$$

Onde:

$\Phi_{m\acute{a}x}$ = concentração volumétrica máxima da suspensão;

K = constante com valor usual de 2,5.

De maneira geral, cada composição de suspensões possui comportamentos reológicos distintos dependendo da característica da técnica de conformação e aplicação. Para entender suas respostas às condições de cisalhamento, diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para que se ajustassem às curvas obtidas. O modelo mais simples foi o proposto por Einstein que considerou a suspensão pouco concentrada e composta por esferas rígidas. Contudo, suspensões são compostas de partículas das mais variadas formas e tamanhos. Na Tabela 6, são mostrados os principais modelos usados para descrever o comportamento reológico de suspensões. Nesta tabela, K_1 , n , n_1 e n_2 são constantes encontradas a partir de diversas condições experimentais. [45]

Tabela 6: Principais equações usadas para determinar o comportamento reológico de suspensões. [45]

Modelo Reológico	Equação
Newton	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$
Casson	$\tau^{1/2} = (\tau_0)^{1/2} + K_1(\dot{\gamma})^{1/2}$
Casson modificado	$\tau^{1/2} = (\tau_0)^{1/2} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$
Hershel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K_1(\dot{\gamma})^n$
Hershel-Bulkley modificado	$\tau^{n_1} = (\tau_0)^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_2}$

2.4 TÉCNICAS DE MOLDAGEM DE SUSPENSÕES COLOIDAIS

A partir de suspensões previamente estabilizadas, por quaisquer técnicas, a escolha da rota de processamento está direcionada às características do produto final. As técnicas mais conhecidas são a colagem de barbotina, colagem de fitas, imersão, réplica, injeção em baixa pressão, extrusão e calandragem. Cada rota de processamento envolve valores de velocidades de cisalhamento típicas e alguns são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Classificação dos exemplos de diferentes métodos de processamento coloidal. [45]

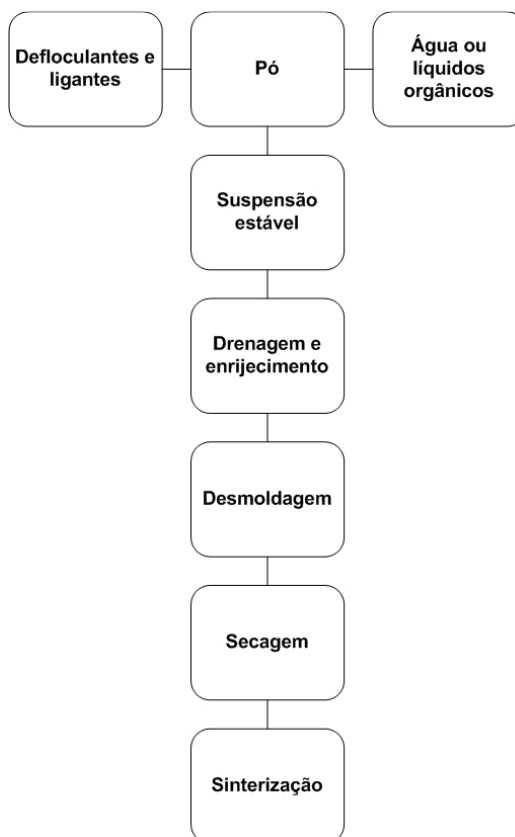
Processo	Velocidade de cisalhamento(s ⁻¹)
Atomização, impressão e pintura	10 ³ - 10 ⁴
Moldagem por injeção	10 ² - 10 ⁴
Extrusão	10 ² - 10 ³
Colagem em fita e imersão	10 ¹ - 10 ³
Moldagem com baixa pressão	10 ¹ - 10 ²
Colagem (filtração)	< 10 ¹

2.4.1 Suspensões para colagem de barbotina

O processo de colagem se dá pelo preenchimento de um molde cerâmico poroso (na maioria dos casos de gesso) com uma suspensão concentrada com adequada fluidez. Durante a drenagem do líquido, por efeito de pressão capilar, forma-se uma casca nas paredes do molde. A drenagem do líquido pode ser auxiliada pela

ação de pressão positiva ou negativa (vácuo) que ajudam no aumento das taxas de preenchimento de material. [61, 68, 69] Quanto aos materiais que podem ser obtidos por esta técnica, são principalmente louças sanitárias feitas de porcelana e de uso laboratorial/industrial como cadinhos refratários. A grande vantagem da colagem de barbotina é o fato de, a partir de uma suspensão defloculada, produzir formas complexas (3D) e com baixo custo. As propriedades desejáveis para as suspensões produzidas para serem coladas são as seguintes: boa fluidez para todo o preenchimento do molde poroso; baixa velocidade de sedimentação quando esta estiver em repouso; condição de drenagem uniforme; separação rápida do molde; as peças devem apresentar boa resistência a verde; baixa retração durante a secagem e; estar isenta de bolhas. A Figura 7 mostra um fluxograma básico para produção de peças por colagem de barbotina, considerando que as suspensões não sejam influenciadas por variações de composição química ou distribuição de tamanhos de partículas. Assim, os parâmetros a serem controlados são as matérias-primas, a reologia da suspensão durante o preenchimento no molde, a taxa de vazamento, a densidade e consistência da suspensão.

Figura 7: Fluxograma de processo para a conformação de suspensões por colagem de barbotina. [61]



2.4.2 Suspensões para colagem de fitas

Substratos laminados podem ser produzidos com baixo custo usando a técnica de colagem de fitas ou *tape casting*. É uma rota de processamento coloidal na qual as peças são obtidas por deposição e evaporação de uma suspensão previamente estabilizada. Os componentes obtidos partem de espessuras da ordem de micrômetros podendo chegar até alguns poucos milímetros.

A colagem de fitas foi desenvolvida e patenteada por Glen Howatt para a fabricação de capacitores. Além de capacitores,

podem ser fabricados por colagem de fitas sensores piezoelétricos, dissipadores de calor e eletrodos para células a combustível. [65, 70 – 72] Como todas as rotas de processamento coloidal conhecidas, a colagem de fitas parte de uma suspensão previamente estabilizada. Após a suspensão preparada, são adicionados plastificantes e ligantes para conferir plasticidade e resistência à verde respectivamente. Em casos especiais aditivos surfactantes e anti-espumantes são adicionados para assegurar boa interação entre a suspensão e os aditivos que a compõe. [46, 73 – 75] A Figura 8 apresenta o processamento de suspensões por colagem de fitas. A suspensão é armazenada dentro de um volume, que possui uma abertura calibrada por um par de micrômetros que determina a espessura da fita. Caso seja necessário, há a possibilidade de se instalar uma câmara de secagem acelerada. Ao final pode ser instalado um dispositivo de bobinamento da fita.

Figura 8: Esquema do processo de colagem de fitas. [46]

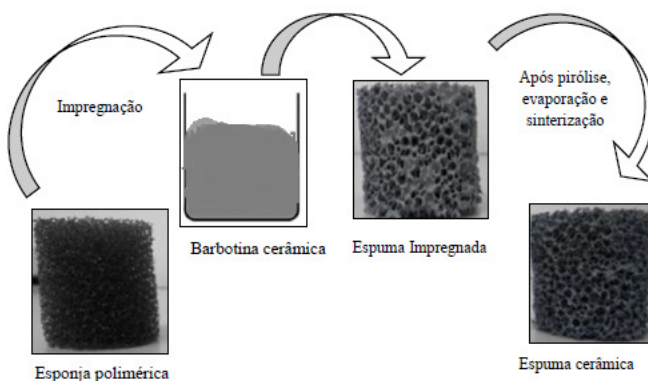


2.4.3 Impregnação e réplica

Outra rota consolidada de processamento a partir de suspensões é a impregnação e réplica que visa produzir meios porosos. Os produtos mais comuns são os filtros cerâmicos. Esta técnica parte de um material de sacrifício, uma esponja polimérica de células abertas que é recoberta pela suspensão e posteriormente é eliminada durante a sinterização restando a réplica da esponja em material cerâmico. Este processo é mostrado na Figura 8. Geralmente, as propriedades estruturais, principalmente o tamanho de poro é controlado de acordo com a esponja polimérica usada. As

principais propriedades requeridas são boa permeabilidade, eficiência na retenção de inclusões, resistência mecânica, baixa condutividade térmica e alta estabilidade química. A principal propriedade controlada destes materiais celulares é a porosidade, que regula todas propriedades finais do material. Poros muito largos diminuem a eficiência de retenção de particulados e a resistência mecânica, porque a parede é mais fina. Por outro lado, a permeabilidade é favorecida pela presença de poros maiores.

Figura 9: Esquematização das etapas de processamento de suspensões por impregnação e réplica. [76]



4 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados no desenvolvimento do trabalho foram pó de cobre comercial (602, ACuPowder, EUA) com tamanho médio de partícula de $4,5\mu\text{m}$ e área superficial de $0,3\text{m}^2/\text{g}$. A composição química foi fornecida pelo fabricante (Tabela8). Foi utilizada também uma suspensão aquosa comercial de nanopartículas de zircônia não dopada com ítria com concentração de sólidos de 5.5%vol. ou 25% em massa e área específica de $90\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partícula de 13nm (MELox Nanosize, Mel Chemicals). As imagens apresentadas na Figura 10 mostram as partículas de cobre e as nanopartículas de zircônia, respectivamente. Nota-se que as partículas de cobre possuem uma morfologia esférica e uma superfície lisa. A curva de distribuição de tamanhos de partículas de cobre é mostrada na Figura 11. Esta se apresenta como uma distribuição de grande amplitude desde 0,5 até $10\mu\text{m}$, característica da sua rota de processamento via atomização em gás. Na imagem das nanopartículas de zircônia se pode notar que aglomerados de partículas que se atribui à sua grande área superficial e consequente tendência à aglomeração.

Tabela 8: Composição química do pó de cobre.

Elemento	Concentração (ppm)
Ag	10
Al	< 20
C	38
Fe	< 20
Ni	30
O	4079
Pb	< 20
Si	< 10
Sn	< 20
Zn	< 20
Cu	Bal.

Figura 10: MEV do pó de cobre e MET das nanopartículas usadas neste trabalho.

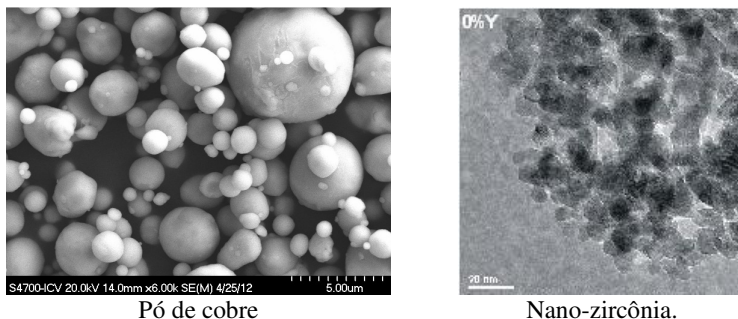
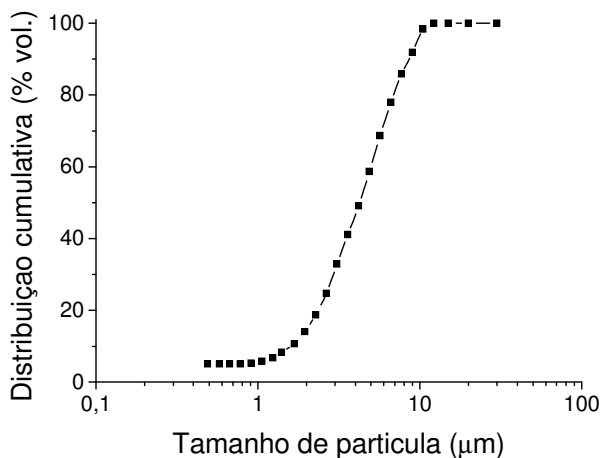


Figura 11: Distribuição de tamanhos de partículas do pó de cobre.

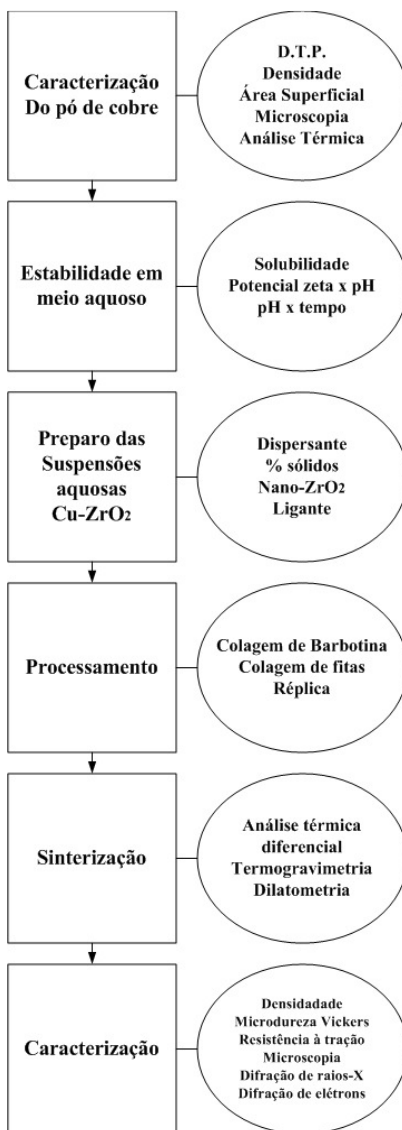


3.2 MÉTODOS

Partindo destas matérias-primas se desenvolveram os estágios experimentais mostrados no fluxograma da Figura 10. Nela são apresentadas as etapas de caracterização do material de partida, pela qual se determinou sua distribuição de tamanhos de partículas e seu respectivo valor médio de área superficial, e uma análise térmica preliminar para verificar possíveis contaminações oriundas da condição de armazenamento do pó. Seguiu-se então para a etapa de estudo de química coloidal, na qual foram usadas técnicas de medições de potencial Zeta e de espectrometria de emissão atômica

por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) que avaliou interações entre a superfície do pó de cobre em contato com o meio aquoso em diferentes condições de pH. Com base nos resultados obtidos, foram formuladas suspensões com concentração de sólidos de até 58% em volume e processadas por três técnicas de conformação tipicamente cerâmica. Finalmente, os componentes foram sinterizados e caracterizados tanto propriedades mecânicas quanto microestruturais foram efetuadas.

Figura 12: Descrição das etapas experimentais da pesquisa.



4.1.1 Caracterização morfológica das partículas de cobre

A medição da distribuição de tamanhos de partículas do pó de cobre foi determinada utilizando o equipamento Malvern S (Malvern, Reino Unido), que se baseia no princípio de espalhamento a laser. (*laser scattering*) Para dispersar as amostras em água se utilizou ultrassom durante dois minutos para homogeneizar a mistura. Para realizar a medição de superfície específica foi usado o equipamento Micromeritics ASAP (Micromeritics, EUA) a partir de uma amostra de pó seco. O modelo de adsorção adotado para aquisição dos dados foi BET. A densidade picnométrica das amostras em pó foi determinada por picnometria gasosa ao hélio em um *Multipycnometer* (Quantachrome Instrumentals, EUA), com média de cinco medidas.

4.1.2 Determinação das espécies solubilizadas

Um primeiro ensaio foi realizado onde se produziram suspensões típicas para medições de potencial Zeta. A partir destas, foram fixados os valores de pH durante 15 minutos. Após este tempo de estabilização se acompanhou a suas alterações, apontando seus valores a cada minuto, até o tempo de 30 minutos. A seguir, para compreender do comportamento das partículas de cobre em água em função do seu pH foram preparadas suspensões aquosas com concentração de 1% em massa e fixaram-se 3 valores de pH durante 15 minutos um valor ácido, um valor próximo ao pH natural do cobre e um valor alcalino. Após este tempo de estabilização se acompanhou suas alterações, apontando seus valores a cada minuto e depois de 24 horas.

4.1.3 Determinação do potencial Zeta

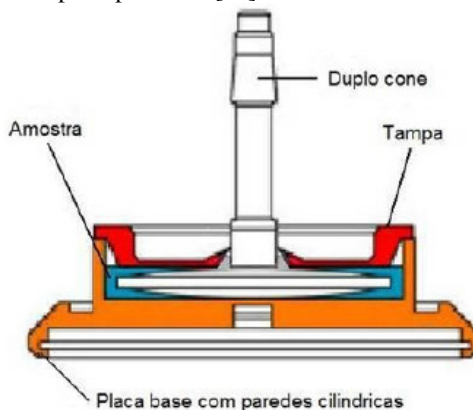
A preparação das amostras para as medições dos potenciais Zeta em diferentes valores de pH se deu pela seguinte metodologia: foram preparadas suspensões matrizes com concentração de sólidos de 1g/l dispersas em solução de KCl com concentração de 0,01M. Após a homogeneização foram feitas diluições para 0,1g/l. Para a fixação dos valores de pH usou HCl e KOH, ambos com 0,01M. Com os valores de pH estabilizados, as suspensões passaram por agitação ultrassônica por 1 min e foram novamente medidas. Três suspensões matrizes foram preparadas: uma suspensão composta apenas com

partículas de cobre e a segunda com 0,1% em massa de poliacrilato de amônio (Duramax D-3005, Rohm & Haas, EUA) e a terceira com 0,2% em massa de poliacrilato. O equipamento usado para a determinação do potencial Zeta foi Zetasizer NanoZS (Malvern, Reino Unido) que realiza as medições pela técnica de microeletroforese a laser.

4.1.4 Reometria

O comportamento reológico das suspensões Cu-ZrO₂ foi caracterizado com um reômetro rotativo RS50 (ThermoHaake, Alemanha). O equipamento consiste num rotor tipo duplo cone e uma placa estacionária (Figura 13) correspondendo a um sistema de medição tipo *Searle*. O sensor é protegido por uma tampa-placa para minimizar a evaporação e também proteger a amostra que está sendo analisada. Sua amplitude de taxa de cisalhamento de trabalho abrange valores de 0,006 até 9000s⁻¹ e valores de viscosidade de 1 até 50 Pa·s, que são adequados para esta pesquisa. As curvas de fluxo geradas pelo equipamento foram do modo CR (*controlled rate*), utilizando taxa de cisalhamento de zero a 1000s⁻¹ em 3 min, manutenção em 1000s⁻¹ por 1 min e retornando a zero em 3 min.

Figura 13: Sensor tipo duplo cone. [45]



4.1.5 Técnicas de caracterizações térmicas

Neste trabalho, se fez uso das técnicas de análise térmica diferencial, termogravimétrica e dilatometria para diferentes tipos de

amostras, conforme mostrado na Tabela 9. Para tanto, o equipamento usado foi um termoanalisador STA-449 (Netzsch, Alemanha) com cadinho de alumina como amostra de referência. Adicionalmente, a termogravimetria foi aplicada para determinar e quantificar a decomposição do polímero usado como ligante no processamento das fitas e a queima da esponja no processo de réplica.

Tabela 9: Descrição das técnicas de análises e classes de amostras.

Material	Técnica	Atmosfera	Temperatura	Taxa de aquecimento
Pó de cobre	ATD/TG	Ar	1100°C	5,0°C/min
Tape verde	TG	Ar/30%O ₂	800°C	
Extração do ligante	TG	Ar/5%H ₂	350°C	
Sinterização	Dilatometria	Ar/5%H ₂ O ₂	900°C 350°C	
Degradação da esponja	TG	Ar/30%O ₂	800°C	

Aliadas à análise térmica diferencial e a termogravimetria, a dilatometria define uma completa análise do comportamento de sinterização de um material ou misturas que compõe uma liga. O ensaio de dilatometria foi realizado com dilatômetro DIL 402C (Netzsch, Alemanha). Numa etapa intermediária do estudo de eliminação do ligante se fez uso de um dilatômetro óptico (Misura ODHT, Itália). O processamento coloidal aquoso produz uma leve oxidação superficial dos pós e este fenômeno justificou-se a utilização de uma atmosfera redutora.

4.1.6 Determinação das densidades aparentes

As densidades das amostras foram medidas pelo princípio de Arquimedes com auxílio do equipamento XS-205 (Metler Toledo, Brasil). O valor médio da densidade foi determinado a partir de três amostras, de acordo com a metodologia proposta na literatura. [77, 78]

4.1.7 Técnicas de microscopia

As diferentes técnicas de caracterização microestrutural foram aplicadas nas amostras processadas por colagem de fitas e por

réplica. Para o caso das fitas, amostras que passaram pelo tratamento térmico para a extração do ligante em atmosfera oxidante foram observadas em suas seções transversais sem a necessidade de uma preparação metalográfica usuais prévias e analisadas a partir de imagens obtidas por microscopia óptica usando microscópio óptico BX51 (Olympus, Japão). Após a sinterização, as amostras foram armazenadas em dessecador para prevenir a oxidação e foram observadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), JSM-6701F (Jeol, Japão), onde foram observadas tanto as superfícies quanto as seções transversais. Para a visualização das nanopartículas, foi usado o microscópio eletrônico de transmissão (Jeol, JEM1011, Japão), com intensidade de 100kV. A amostra escolhida foi a composição do 3% em volume de zircônia a fim de assegurar uma elevada concentração de fase cerâmica. O ataque químico seguiu a norma ASTM E1558 – 09 com reagente composto por água destilada, etanol (95%) e ácido fosfórico (85%).

4.1.8 Difração de raios-X

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro Philips X'Pert, com radiação Cu-K α (1,54056 Å), gerada em tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 1s e intervalo de medida em 2 θ (0 a 120°). Para a interpretação dos resultados, foram usados os padrões descritos nas cartas de referência (*patterns*) do ICSD12.

4.1.9 Ensaio de tração e microdureza Vickers

Para a caracterização mecânica das amostras sinterizadas, se fez uso dos ensaios mecânicos de tração e de microdureza Vickers. O ensaio de tração nas fitas sinterizadas foram feitos com um texturômetro (TA-XTPlus, Stable Micro Systems, Reino Unido) equipado com célula de carga de 500N. Amostras das fitas foram cortadas nas dimensões de 40 mm de altura e 25 mm de largura. A taxa de carregamento imposta foi de 0,5 mm/min. A determinação das microdurezas dos compactados colados foi realizada com microdurômetro Leco (Leco *Hardness Tester*, Japão) com carga de 25g em 5 s. Os valores médios obtidos foram determinados a partir de 8 medições.

4.1.10 Processamento por colagem de barbotina e colagem de fitas

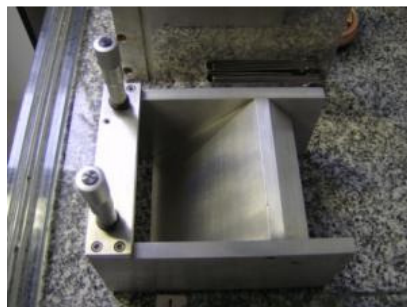
As suspensões aquosas de cobre e posteriormente com adição das nanopartículas de zircônia foram preparadas com água deionizada e concentração de sólidos a partir dos 50% em volume. Para estudar a estabilização das suspensões, foram utilizados o dispersante poliacrilato de amônio D-3005 (Rohm & Haas, EUA), composto por 35% em massa de sólidos. O controle do pH das suspensões se deu utilizando solução com 25% em massa de tetrametil hidróxido de amônio (Sigma Aldrich, Alemanha). O processo de agitação das suspensões se deu combinando cisalhamento com agitador mecânico IKA RW20 (IKA, Alemanha) e dispersão ultrassônica IKA 400S (IKA, Alemanha) durante dois minutos. A partir da suspensão ideal de cobre, adicionaram-se nanopartículas de zircônia em concentrações volumétricas a partir da medida de densidade obtida por picnometria por hélio. Por outro lado, o dispersante, ajustador de pH e o ligante foram calculados a partir da concentração mássica de pó de cobre. Para a colagem das fitas, partiu-se de uma suspensão previamente estabilizada e foi adicionada de forma gradativa quantidades de ligante. O aditivo usado foi uma emulsão acrílica de poli(metacrilato de metila), PMMA, B-1000 (Rohm & Haas, EUA), composto por 55% em massa de sólidos. A colagem das suspensões se deu vertendo as suspensões em moldes cilíndricos com diâmetro de 2 cm e altura inferior a 1 cm. A placa de gesso foi preparada com uma suspensão aquosa de gesso com concentração mássica de sólidos de 70%.

A obtenção das fitas se deu com a abertura do *doctor blade* em 200 μm e velocidade de avanço de 50 mm/s. Usou-se um filme de poliéster do tipo Mylar como substrato às fitas recoberto com uma fina camada de graxa de silicone para facilitar a remoção da fita. O conjunto de equipamentos que compõe o *tape caster* é constituído dos seguintes itens: (a) recipiente deslizante, onde a suspensão é armazenada fabricada de aço inoxidável com sistemas de lâminas com altura ajustável de acordo com dois micrômetros paralelos, como mostrados na Figura 14; (b) sistema propulsor composto de um rotor com velocidade controlada. Estes componentes foram montados sobre uma mesa de granito, mostrada na Figura 15, que tem a função de absorver vibrações externas que possam comprometer a integridade das fitas produzidas.

Figura 14: Dispositivo nivelador (*doctor blade*) usado para produzir as fitas de cobre e Cu-ZrO₂. [45]



Micrômetros reguladores.



Dr. Blade.

Figura 15: Visualização da bancada para colagem de fitas (*tape caster*).



Motor de avanço do carro.

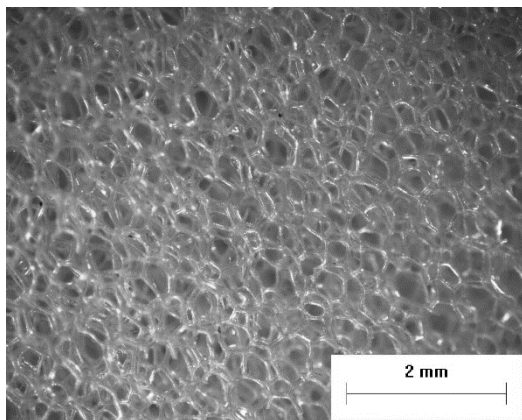


Bancada para colagem de fitas.

4.1.11 Impregnação e réplica

Para a produção dos meios porosos de cobre e Cu-ZrO₂, foram usadas esponjas comerciais com espessura média de célula inferior a 100µm, conforme Figura 16. O recobrimento da esponja polimérica pelas suspensões se deu mediante três impregnações para as composições de cobre puro e Cu-1%ZrO₂. A suspensão com 3% em volume de nanopartículas de zircônia (Cu-3%ZrO₂) foi impregnada somente em duas etapas, devido a sua elevada viscosidade. O intervalo entre as impregnações foi de 5 min. Após as impregnações, as esponjas foram guardadas para a secagem durante 24 horas para a etapa seguinte de extração do polímero e sinterização.

Figura 16: Estrutura celular da esponja comercial aplicada ao processamento por réplica.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 QUÍMICA DE SUPERFÍCIE E ESTABILIDADE DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE COBRE E ZIRCÔNIA

Os resultados mostrados a seguir descrevem análises referentes ao estudo de química coloidal aplicados ao pó de cobre. Inicialmente, a Figura 17 apresenta os resultados obtidos a partir das medições de potencial Zeta, associadas com as análises químicas via ICP, vide Tabela 10, para o cobre nos diversos valores de pH do meio aquoso em presença de poliacrilato de amônio.

Figura 17: Curva de potencial Zeta em função do pH e da concentração de dispersante.

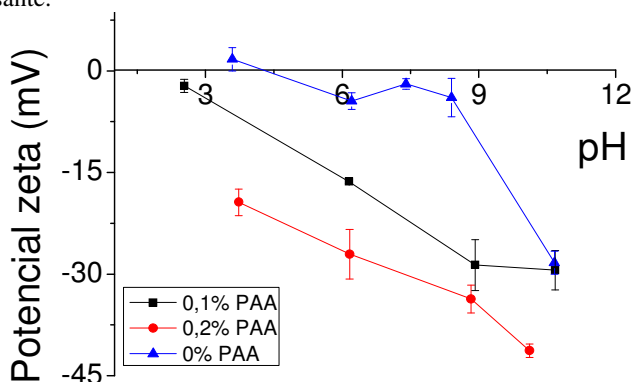


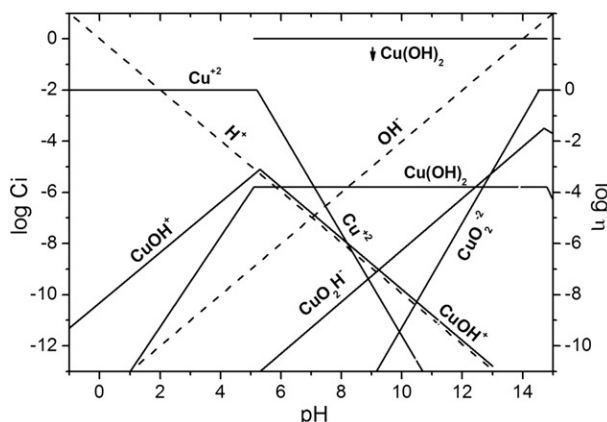
Tabela 10: Quantidade de cobre diluído na água em função do pH.

pH	Cu (mg/l)
3,6	155
6,9	2
10,1	0,7

Como pode ser visto, para o sistema sem adição de dispersante, existem na figura três regiões bem definidas. Primeiro, entre os pHs 3 até 6, as medidas de potencial Zeta mudam rapidamente de valores positivos para negativos com a identificação do valor de ponto de carga zero (PZC) com pH por volta de 4,2. A segunda região compreende a extensão do pH 6 até o pH 9, onde os

valores são quase constantes e, por último, quando os valores de potencial Zeta decrescem para valores mais negativos acima do pH 9. Os resultados mostram que o ponto de maior potencial Zeta foi à aproximadamente -30mV, alcançado em pH 10. Em valores baixos de pH há a dissolução do cobre em Cu^{+2} para o meio líquido. O aumento da concentração iônica do líquido resulta na contração da dupla camada elétrica que envolve as partículas de cobre. Isso resulta em valores baixos de potencial Zeta. Entre os pHs 6 até 9, ocorrem eventos competitivos entre íons positivos e negativos, gerando flutuações nos valores medidos.

Tal efeito pode ser observado no diagrama de equilíbrio da Figura 16. Para valores de pH superiores a 6, a concentração de íons Cu^{+2} começa a ser reduzida rapidamente e aumenta a concentração de $\text{Cu}(\text{OH})$ em solução. Finalmente, em valores de pH superiores a 9 existe a predominância de íons negativos de cobre (CuO_2H^- e CuO_2^{-2}), que prontamente “aderem” à superfície das partículas de cobre atuando como uma camada passivada, formando uma dupla camada elétrica suficientemente extensa para evitar a ação das forças de van der Waals. Estes eventos são mais bem explicados através dos resultados obtidos pela análise química de ICP. Esta técnica mede a concentração de íons Cu^{+2} presentes no líquido. A diferença nos valores medidos é marcante variando o pH. A concentração de íons Cu^{+2} é muito maior em valores de pH baixos, consequentemente se tem valores positivos de potencial Zeta. Por outro lado, em valores elevados de pH, a concentração foi quase nula, logo a superfície das partículas de cobre deixa de ser atacada, formando-se sobre ela as espécies com cargas negativas CuO_2H^- e CuO_2^{-2} . Neste caso, o potencial Zeta das partículas tende a ser negativo.

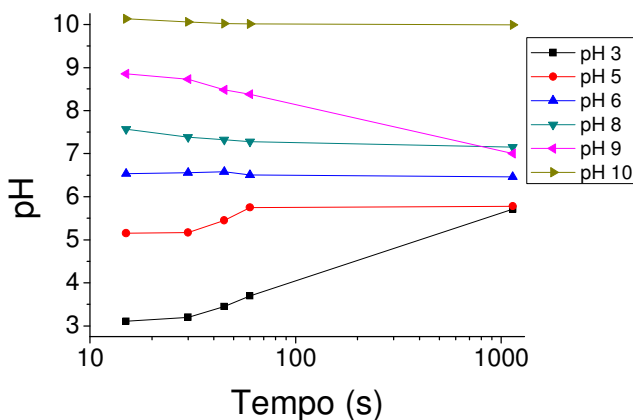
Figura 18: Diagrama de equilíbrio Cu-H₂O. [79]

Além disso, foi estudada influência da adição de dispersante na curva de potencial Zeta. Os resultados mostram que houve significativa interação entre as partículas de cobre e o poliacrilato de amônio. As cadeias poliméricas foram prontamente adsorvidas e contribuíram para a dispersão e estabilização da suspensão pelo mecanismo eletrostático, assim evitando aglomeração e sedimentação mesmo em valores de pH próximos ao ponto isoelétrico. A sua contribuição na melhora do processo de dispersão é evidente quando o ponto isoelétrico é deslocado para a esquerda, para um valor próximo a dois, adicionando-se 0,1% em massa de PAA, como mostrado na Figura 17. O ponto isoelétrico deixa de ser detectado com 0,2% em massa de PAA.

Um ensaio complementar foi realizado para estudar o comportamento das partículas de cobre quando dispersos em água, variando-se o pH da suspensão. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19. Neste caso, o pH do meio influencia fortemente as reações geradas na superfície do pó metálico quando em meio aquoso. Apesar de se realizar os ensaios em toda uma gama de pH, percebe-se que os valores tendem a atingir um valor de equilíbrio, através da formação e espécies descritas no diagrama de equilíbrio (Figura 16), numa região situada entre os pHs 5 até 7. Ou seja, para pHs entre 3 e 9 a superfície das partículas é reativa e são formadas espécies químicas solúveis no meio líquido até que se atinja uma condição de equilíbrio onde o pH da solução se estabelece em torno de 5,5 a 7,5. A suspensão na qual se alcançou uma condição de

constância de pH ao longo do tempo está situada no pH 10. Assim, não há dissolução de espécies químicas para o meio líquido proveniente da superfície das partículas, ou seja, para este valor de pH a superfície das partículas está “protegida” por um extrato de espécies negativas insolúveis no meio aquoso. Portanto, para se trabalhar com suspensões compostas por pós de cobre metálico, a melhor condição de estabilidade está em pH maior ou igual a 10.

Figura 19: Evolução do pH em função do tempo.



4.2 CONFORMAÇÃO DE SUSPENSÕES DE COBRE E ZIRCÔNIA

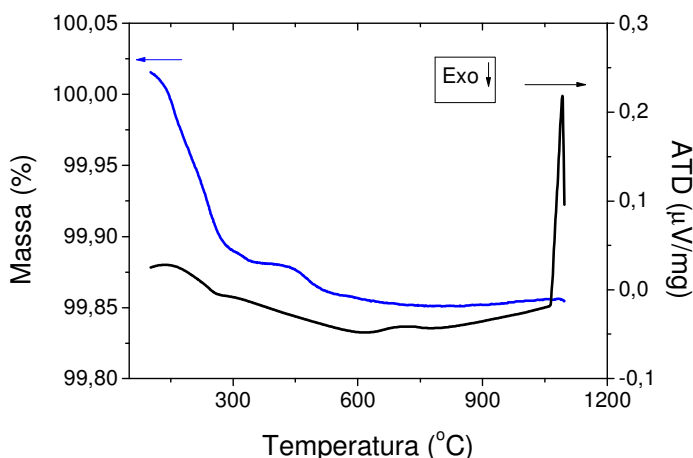
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos que resultaram na obtenção dos três tipos de materiais a partir das suspensões de cobre e Cu-ZrO_2 .

5.1.1 Colagem de barbotina

A primeira rota de processamento usada para obtenção dos compactados de cobre e Cu-ZrO_2 foi a colagem de barbotina. A Figura 20 mostra os resultados das análises térmicas realizadas no pó de cobre como recebido. A amostra foi aquecida até 1100°C para garantir a fusão do pó. A curva de ATD mostra de forma clara que o pó de cobre fundiu em aproximadamente 1090°C . É uma temperatura levemente acima do material puro. Contudo, a curva que se mostrou mais relevante foi a de TG. Neste caso, é perceptível uma perda de massa dentro do intervalo de até 850°C , com redução

aproximada de 0,15%. Isto é um indício que confirma que as partículas de cobre passaram por algum tipo de ciclo de recobrimento com material polimérico como forma de proteção e/ou agente de processamento durante a sua produção, como foi sugerido para explicar o comportamento das curvas de fluxo no estudo reológico visto e discutido mais adiante nas Figuras 24 e 25. Contudo, não há resultados mais precisos que garantam que tipo de substâncias tenham sido utilizadas pelo fabricante do pó para revestir as partículas.

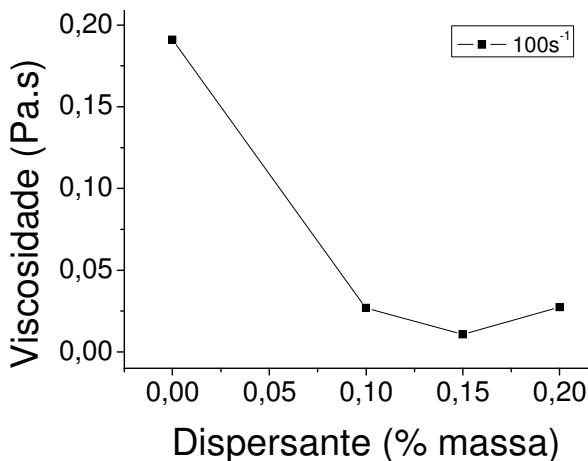
Figura 20: Análise térmica do pó de cobre recebido: termogravimetria e análise térmica diferencial.



Para se determinar a concentração ideal de dispersante para as suspensões de cobre, foram produzidas suspensões de cobre com concentração de sólidos de 50% em volume e variou-se a concentração de poliacrilato de amônio. A curva de defloculação resultante é mostrada na Figura 21, onde é visualizado o ponto de mínima viscosidade em 0,15% em massa de dispersante para uma taxa de cisalhamento de 100s^{-1} . A partir deste valor, há uma sobre defloculação com aumento da viscosidade da suspensão. Na grande maioria das suspensões cerâmicas, a concentração de dispersante é de aproximadamente 1,0% em massa, já que são usadas na formulação partículas com elevada área superficial. Nesta pesquisa, para a preparação das suspensões aquosas foram usadas partículas com tamanhos muito maiores que aquelas usadas em processamento

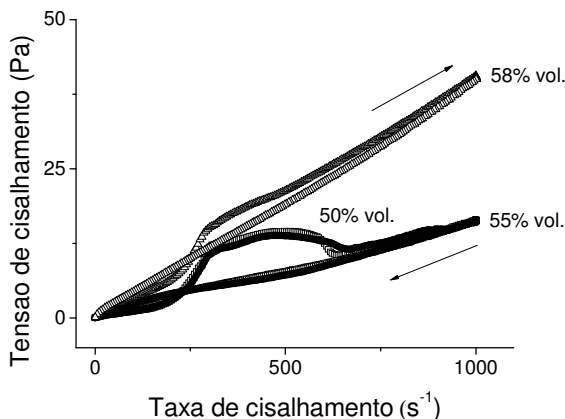
coloidal. Partículas maiores correspondem a menor área superficial a ser recoberta pelo dispersante. Ao ser alcançada a concentração ideal de dispersante, não há mais sítios livres de preenchimento pelo polímero e o excedente fica remanescente no líquido, aumentando viscosidade do meio. Assim, pode haver o fenômeno de ponteamto (*bridging*) e depleção.

Figura 21: Curva de defloculação a partir de suspensões de cobre com 50% em volume.



Uma vez determinada a concentração ideal do dispersante, passou-se ao estudo para determinação da máxima concentração de sólidos da suspensão. Através do ajuste do pH, adição de dispersante e agitação mecânica e ultrassônica foi possível produzir suspensões aquosas de cobre até a concentração de sólidos de 58% em volume, ainda com boa fluidez. A Figura 22 mostra as curvas de fluxo obtidas.

Figura 22: Curvas de fluxo CR para as suspensões aquosas de cobre em diferentes concentrações de sólidos.



Primeiramente, nas concentrações de 50 e 55% em volume, os comportamentos de fluxo das suspensões são bem semelhantes. Ou seja, não há grandes alterações de viscosidade apesar de um aumento de 5% em volume de sólidos na suspensão. Este fato possibilitou o aumento da concentração de sólidos até o valor de 58%, mantendo-se a condição de boa fluidez. Isto foi possível graças à ampla distribuição de tamanhos de partículas do pó de cobre, mostrada na Figura 11. Farris [80] demonstrou que aumentando a amplitude da distribuição de tamanhos de partículas há uma transição menos drástica entre uma suspensão fluida até o momento na qual a suspensão apresenta um comportamento reológico de um semissólido. Por isso, a suspensão aquosa de cobre pode ser preparada até uma concentração de sólidos tão elevados (concentração de sólidos em massa superior aos 90%).

Em segundo lugar, há a formação de uma acentuada curvatura durante o aumento da velocidade de cisalhamento numa região intermediária do reograma, que se estende entre 250 – 500 s^{-1} . Este é um comportamento da curva de fluxo de suspensões que possuem algum tipo de aditivo ligante, como por exemplo, gomas e carragenatos. [81 – 83]. Estes materiais poliméricos que recobrem as partículas têm um elevado peso molecular e cadeias longas. Quando sujeitos a altas taxas de cisalhamento, passam por um estiramento de suas cadeias. Aumentando-se a velocidade de cisalhamento, as

cadeias poliméricas se rompem e há uma redução nos valores de tensão cisalhante. Como esperado, nestes casos as curvas referentes ao retorno da velocidade de cisalhamento apresentam uma contínua redução nas tensões e, conseqüentemente, nas viscosidades. Este efeito ocorre desde que as interações entre as cadeias poliméricas estejam realmente rompidas. Todas as três curvas de fluxo obtidas se ajustaram preferencialmente ao modelo reológico de Hershell-Bulkley, com percentual de ajuste superior aos 99,9%.

As Tabelas 11 e 12, que são complementares aos resultados apresentados anteriormente, abordam uma sequência de dados que combinam influência da concentração de dispersante e da concentração de sólidos sobre os valores de densidades a verde dos compactados colados a partir das suspensões de cobre preparadas para as medidas reológicas. Comparando os resultados das tabelas, foi possível eleger a preparação das suspensões com a concentração de dispersante de 0,15% e 58% em volume de sólidos. Neste caso, tem-se a melhor combinação que possibilita a obtenção de compactados a verde com os maiores valores de densidade.

Tabela 11: Comparativo entre concentração de poliacrilato de amônio e densificação dos colados de cobre a verde.

Dispersante (% massa) Suspensão com 50% vol.	Densidade a verde (% D.T.)
0,00	56± 1
0,10	66 ± 2
0,15	65 ± 1
0,20	64± 1

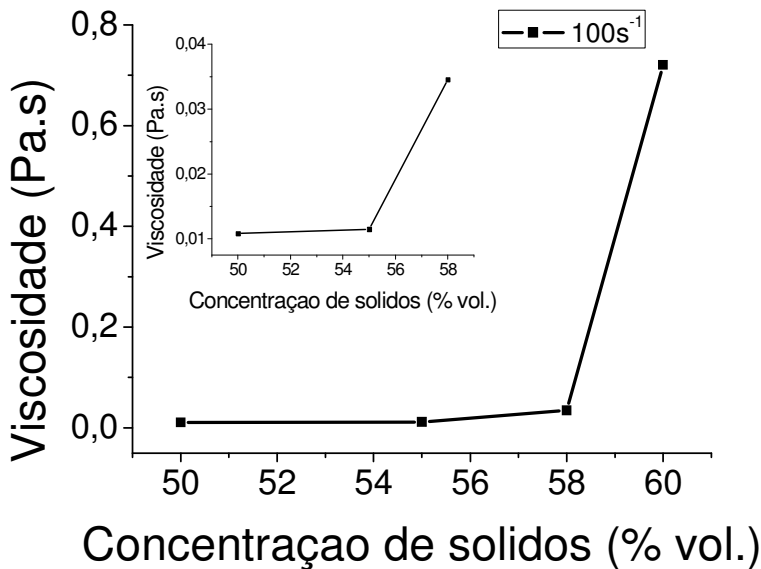
Tabela 12: Comparativo entre concentração de sólidos da suspensão de cobre e densificação dos colados de cobre a verde.

% Sólidos para 0,15% de PAA	Densidade a verde (% D.T.)
50,0	65 ± 1
55,0	58,8 ± 0,5
58,0	60 ± 1
60,0	56,9 ± 0,8

De fato, o processamento coloidal busca a otimização de uma suspensão para produzir compactados densos com homogeneidade microestrutural. Tais compactados produzirão corpos sinterizados também com maior densidade. A Tabela 10 mostra que o ganho em compactação dos colados ultrapassou a faixa dos 15% na presença do dispersante. Além disso, como esperado, a suspensão mais bem defloculada, ou seja, com menor valor de viscosidade (Figura 19), apresentou o maior valor de densidade a verde no compactado obtido por colagem. A Tabela 11 correlaciona a densificação dos compactados colados em função da concentração de sólidos. Percebe-se que a suspensão com 50% em volume produziu compactados com maiores valores de densidade. Entretanto, esta suspensão apresentava problemas de estabilidade ao longo do tempo, ou seja, sofria sedimentação. No processamento coloidal, visa-se obter suspensões com a máxima concentração de sólidos sem que comprometa em demasia as condições reológicas. Havendo menor teor de líquido nas suspensões, previne-se problemas de geração de defeitos nos compactados durante a etapa de secagem/colagem dos mesmos. Baseado nesta premissa, a suspensão com 58% em volume se adequou, haja vista que se obtiveram excelentes resultados de densificação atingindo 60% da densidade teórica. Uma suspensão preparada com 60% em volume de sólidos produziu compactados com os menores valores de densidade a verde. Para elucidar tal comportamento, informações complementares podem ser retiradas da Figura 23, que relaciona a concentração de sólidos das suspensões com sua viscosidade determinada a 100 s^{-1} . Nesta figura, pode-se notar que a viscosidade sobe bruscamente na concentração de 58% em volume de sólidos. Nesta região, se inicia uma transformação de comportamento reológico na qual a suspensão começa a perder a sua fluidez e se comportar quase como um sólido, ou seja, próximo a um limiar de processamento. A concentração de água nesta suspensão com 58% em volume de sólidos está em torno aos 10% em massa, valor típico de teores de água utilizados em processos de extrusão (pastas). No caso da suspensão com 60% em volume de sólidos, a viscosidade se mostrou muito elevada, fato que impossibilita o rearranjo das partículas do pó durante o processo de colagem. A Tabela 11 apresenta os menores valores de densidade a verde correspondente a uma composição com 60% em volume de sólidos. Portanto, a elevada viscosidade desta suspensão impossibilita o bom

empacotamento do pó de cobre durante o processo de colagem, produzindo-se compactados com baixa densidade a verde.

Figura 23: Comparativo relacionando viscosidade com a concentração de sólidos para as suspensões aquosas de cobre.



5.1.1.1 Influência das concentrações de nanopartículas de ZrO_2 nas curvas de fluxo e nas densidades a verde dos compactados colados

Depois de estudadas as propriedades de superfície das partículas de cobre em meio aquoso, e determinadas a concentração ideal de dispersante e a concentração de sólidos da suspensão aquosa de cobre, agora serão mostrados os resultados obtidos da adição das nanopartículas de zircônia no comportamento reológico das suspensões de cobre. As Figuras 24 e 25 mostram as curvas de fluxo e relações com a viscosidade das suspensões aquosas de Cu-ZrO_2 .

Figura 24: Curvas de fluxo CR para as suspensões aquosas de cobre e Cu-ZrO₂ com concentração de sólidos de 58% vol.

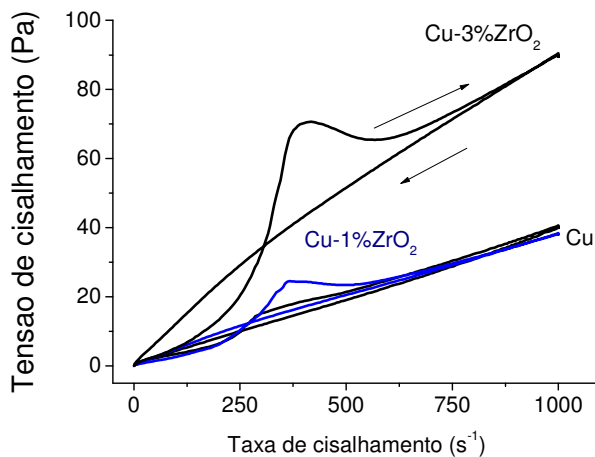
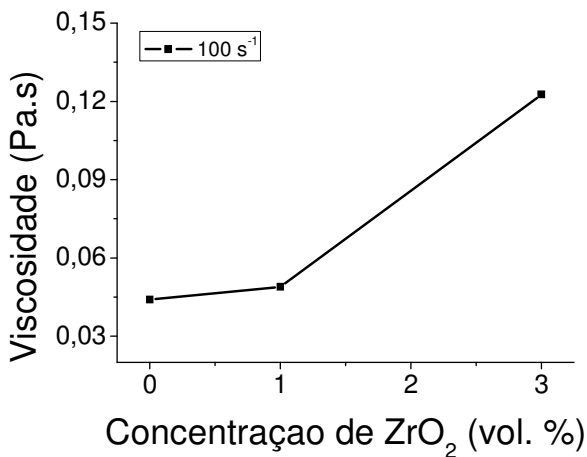


Figura 25: Curva de viscosidade das suspensões em função da concentração de nanopartículas de zircônia.



Os resultados mostram que a adição das nanopartículas cerâmicas aumentou a viscosidade das suspensões. Dois fatores são importantes para a discussão deste comportamento. Primeiramente, se está trabalhando com uma suspensão altamente concentrada com 58% em volume de sólidos que, quando convertida para

concentração mássica, apresenta uma carga de sólidos de 92%, restando pouquíssima quantidade de líquido para conduzir o sólido durante o cisalhamento. Em segundo lugar, a cerâmica usada possui dimensões nanométricas e elevadíssima área superficial que, na prática, significa muitas partículas por unidade de volume. Assim, a quantidade de dispersante não é suficiente para recobrir todas as partículas, o que resultou no aumento da viscosidade das suspensões já com 1% em volume de zircônia. O comportamento reológico que é representado pelas curvas de fluxo em função da adição das nanopartículas pode ser explicada de forma geométrica e simplificada. Correlacionando os valores de áreas superficiais médias das partículas de cobre e as nanopartículas de zircônia, chegou-se a um valor teórico previsto de 1,14% em volume de nanopartículas necessárias para um completo revestimento das partículas de cobre. Para tanto, todos os cálculos foram dados em micrômetros (μm). As partículas de cobre possuem tamanho médio de $4,5\mu\text{m}$ e a zircônia, 13nm. Por fim, para justificar a subida brusca da viscosidade da suspensão com 3% em volume de nanopartículas, os cálculos mostram que uma quantidade pouco superior a 1%, em teoria, promoveria um total recobrimento das partículas de cobre. Desta forma, os excedentes de nanopartículas permanecem dispersas no líquido, comprometendo o fluxo das suspensões. Estas partículas nanométricas de zircônia possuem suas duplas camadas elétricas muito extensas, produzindo um aumento considerável na viscosidade da suspensão com 3% em volume de nanopartículas.

Foram medidas as densidades a verde e os resultados correlacionados com os valores de densidades dos pós obtidos por picnometria por gás hélio para os compactados colados de Cu-ZrO₂. Os resultados são mostrados na Tabela 13. Os compactados colados de cobre puro ultrapassaram 60% da densidade teórica (D.T.), que se atribui principalmente à amplitude da distribuição de tamanhos de partículas (Figura 9). Mostra que, apesar do valor médio ser de aproximadamente $4,5\mu\text{m}$, há a presença de partículas entre 0,5 e 12 μm , que durante a colagem facilita o empacotamento das partículas. Assim, as partículas menores preenchem os vazios entre as partículas maiores, alcançando valores elevados de densidades a verde. Adicionando-se nanopartículas os valores se alteraram. Considerando valores absolutos de medidas, as nanopartículas de zircônia reduziram as densidades a verde dos colados,

principalmente com 3% em volume. Tudo se relaciona com as curvas de fluxo, onde as curvas de cobre puro e com 1%vol. de zircônia foram semelhantes. Um aumento na viscosidade ocorre para 3%vol., tendo uma grande quantidade de partículas dispersas, e o empacotamento durante a colagem foi prejudicado, como mencionado no parágrafo anterior.

Tabela 13: Correlação entre os valores obtidos de densidades dos pós de cobre e das composições Cu-ZrO₂ com as densidades relativas a verde dos compactados colados.

Composição	Densidade Picnométrica (g/cm³)	Densidade a verde (% D.T.)
Cobre puro	8,70 ± 0,01	60,02 ± 1,58
Zircônia pura	5,19 ± 0,01	-
Cu-1%ZrO ₂	8,62 ± 0,01	60,01 ± 0,61
Cu-3%ZrO ₂	8,48 ± 0,01	54,57 ± 1,21

Os valores de densidades a verde obtidos dos compactados colados podem ser mais bem compreendidos observando-se também os detalhes microestruturais das Figuras 26 a 28. A Figura 26 mostra a seção fraturada do compactado colado verde de cobre puro. Nela se vê a extensa distribuição de tamanhos de partículas, que contribui com o alto empacotamento das partículas. Com 1% em volume de nanopartículas de zircônia (Figura 27), a superfície de fratura do compactado já sofre alterações. As nanopartículas revestem as partículas de cobre de tal maneira que a superfície de fratura mostra partículas mais rugosas, devido aos aglomerados de fase cerâmica. No último caso na Figura 28, colado com 3% em volume de nanopartículas, há uma distribuição homogênea do recobrimento cerâmico, que é mais bem evidenciado na Figura 30 em maior aumento. Nota-se, nesta figura, a formação de aglomerados das partículas de cobre revestidos com as nanopartículas que está evidenciado no círculo vermelho. De fato, as nanopartículas acabam formando uma capa externa que mantém em seu interior algumas partículas de cobre. A formação destes aglomerados reduz a condição de empacotamento das partículas no momento do processo de colagem e, por consequência, obtém-se um menor valor de densidade relativa do colado, como mostrado na Tabela 13.

Figura 26: Fratura do compactado colado verde de cobre puro.

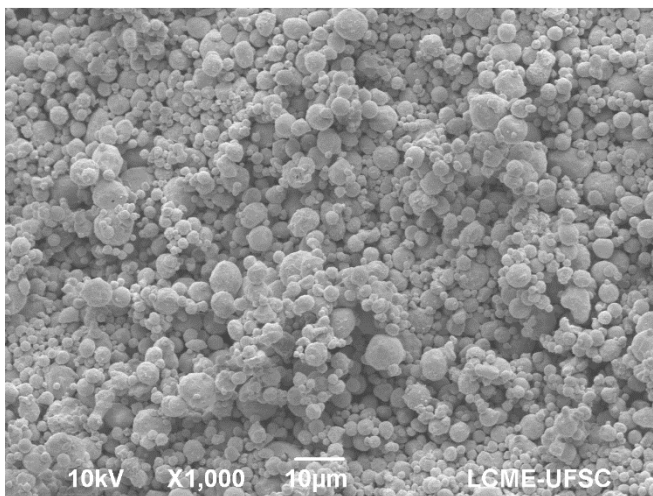


Figura 27: Fratura do compactado colado verde Cu-1%ZrO₂.

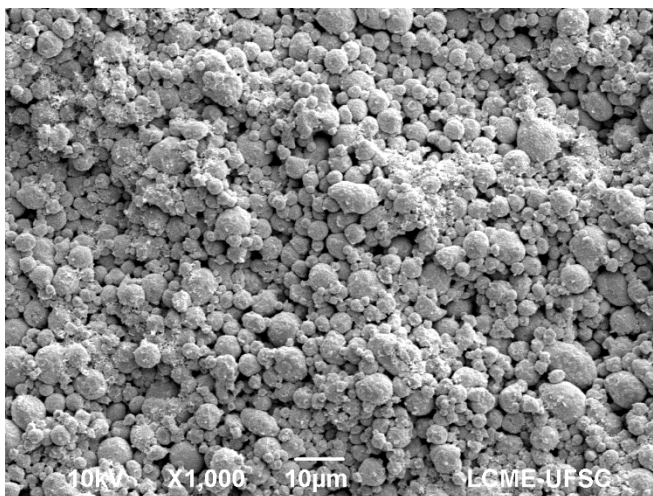


Figura 28: Fratura do compactado colado verde Cu-3%ZrO₂.

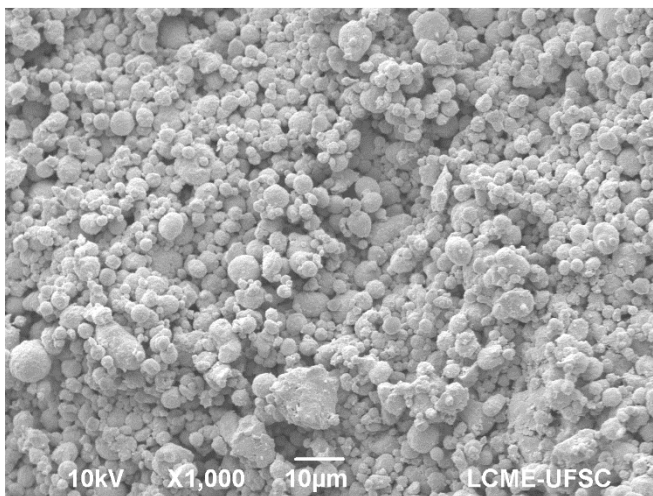
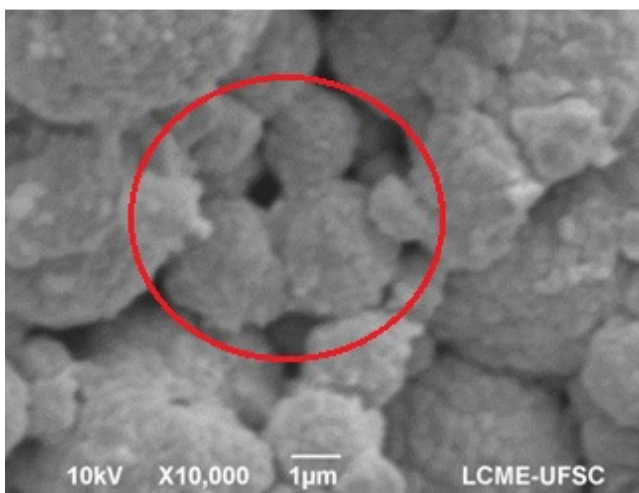


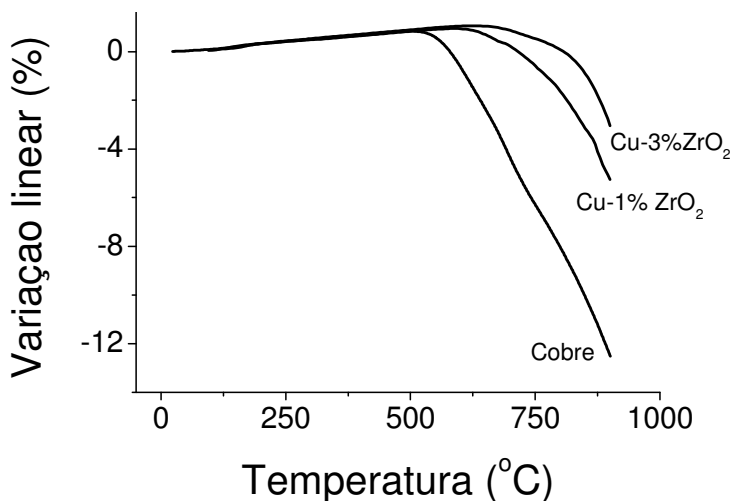
Figura 29: Compactado colado verde de Cu-3%ZrO₂ evidenciando o recobrimento das nanopartículas de zircônia.



5.1.1.2 Análises dilatométricas dos compactados colados Cu e Cu-ZrO₂

Para entender o comportamento dos compósitos durante a sinterização, foram realizadas análises de dilatometria para os colados de cobre puro e as misturas com zircônia. Os resultados estão exibidos na Figura 30.

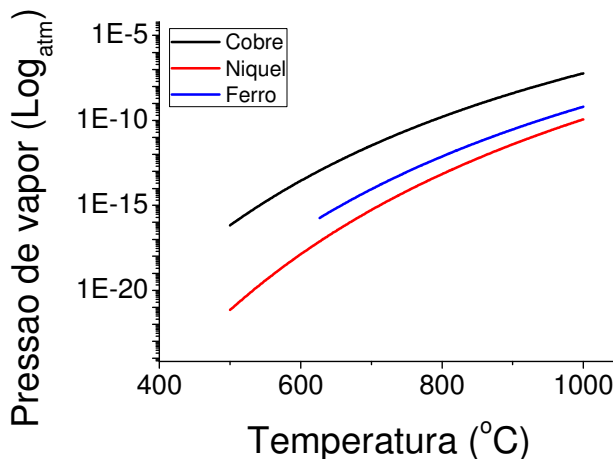
Figura 30: Retração dos compactados colados de Cu-ZrO₂ em atmosfera de Ar/5%H₂.



A curva de retração linear referente ao cobre puro mostra que o processo de sinterização inicia a partir dos 500°C. Esta etapa se caracteriza pela formação dos pescoços ou *necks* de sinterização. A formação dos *necks* ocorre pelo mecanismo de evaporação e condensação e, como o cobre apresenta baixa pressão de vapor (Figura 31), este processo se inicia neste valor baixo de temperatura. De acordo com a literatura, [84] esta é a temperatura esperada para o início da sinterização do cobre. A temperatura na qual se alcança a maior velocidade de sinterização foi identificada por volta dos 690°C. Em uma curva tradicional de sinterização, se espera que, passada a temperatura de maior taxa de sinterização, quando se tem a maior taxa de transporte de massa, a curva tenha um comportamento de estabilização de encolhimento. No caso do cobre puro, este evento característico não foi identificado. Quando a sinterização atinge

temperatura de aproximadamente 760°C, o compactado de cobre continua a exibir retração. Duas possibilidades podem ser discutidas. Em primeiro lugar, o processamento das amostras se deu em meio aquoso. Logo, é esperado que houvesse uma fina camada de óxido na superfície das partículas do pó de cobre e entrando em contato com a atmosfera de sinterização, passa pelo processo de redução. O segundo mecanismo é a fluência do material produzida pelo apalpador do dilatômetro durante o ensaio.

Figura 31: Curva de pressões de vapor para o cobre, níquel e ferro. Temperaturas entre 500 e 1000°C. [85]

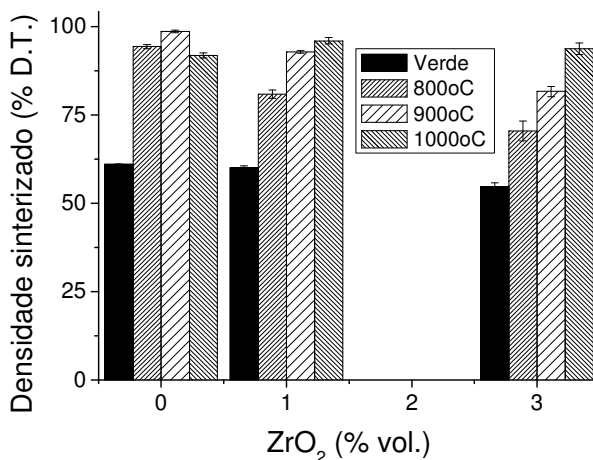


O comportamento dos compósitos foi diferente ao cobre puro. As curvas de retração mostram claramente que as nanopartículas alteraram os intervalos dos eventos térmicos. Durante o processo de produção das suspensões, baixas concentrações de nanopartículas já foram suficientes para recobrir a superfície do cobre, devido principalmente à grande diferença nos valores de áreas superficiais. (0,3 m²/g para o cobre e 90 m²/g para a zircônia). Em se tratando de duas classes distintas de materiais, suas respostas em relação à sinterização são bem diferentes. Com a microestrutura obtida do compactado colado, o transporte de massa foi dificultado por uma barreira física oriunda da capa de nanopartículas. Este efeito foi muito mais pronunciado com o aumento da sua concentração. Nesta figura é evidente que, para a concentração de nanopartículas de 1% em volume, baixou de 12% para o cobre puro até 5% de retração.

Para 3% em volume o resultado ainda foi menor, 3,5% de retração, ou seja, pode-se dizer que praticamente não houve sinterização e, consequentemente aumento nas resistências mecânicas dos compósitos. Resultados semelhantes foram observados em trabalhos anteriores para o caso do compósito Ni-SiO₂ e Ni-TiO₂. [51, 86]

Com a finalidade de estudar o efeito da temperatura sobre a densificação dos compactados colados de Cu-ZrO₂, efetuaram-se sinterizações com temperaturas crescentes, de 800 a 1000°C, por uma hora. A Figura 30 mostra os resultados alcançados. As primeiras colunas mostradas no gráfico representam os compactados colados nas condições verdes. Os colados de cobre puro apresentaram comportamentos distintos com o aumento das temperaturas de sinterização. Na primeira temperatura de 800°C, já foi observada considerável densificação, ultrapassando os 80% da densidade teórica. A máxima densificação durante a sinterização é alcançada com 900°C, onde se tem aproximadamente 2% em volume de porosidade. Ultrapassados os 900°C, os compactados colados de cobre tem suas densificação comprometida dada a elevada pressão de vapor deste elemento, como mostrado na Figura 31. Nesta figura são mostrados dados de pressão de vapor de cobre em função da temperatura, fazendo-se uma comparação com o comportamento dos metais ferro e níquel. Como se pode observar, o cobre apresenta uma pressão de vapor de cinco ordens de grandeza superiores aos demais metais. Portanto, quando o compactado de cobre puro é sinterizado a 1000°C, sua densificação é reduzida, pois devem ocorrer eventos de evaporação do elemento durante a sinterização que podem produzir um “inchamento” do compactado.

Figura 32: Evolução da densificação dos colados com a temperatura.

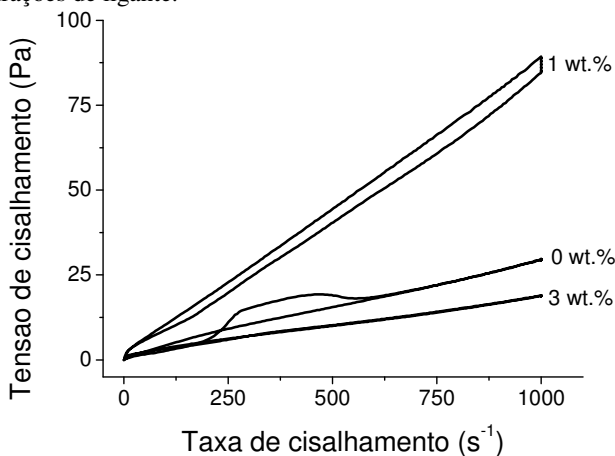


Avaliando os resultados mostrados na Figura 32, para o caso dos compósitos Cu-ZrO₂ pode-se notar que a adição da fase cerâmica na microestrutura dos materiais produziu uma redução na cinética de sinterização dos compactados. Este efeito é melhor evidenciado para o caso dos colados com 3% de ZrO₂, onde o ganho de densificação é gradual em função da temperatura. Vale lembrar que as nanopartículas de ZrO₂ revestem as partículas de cobre (Figura 29) e o processo de sinterização do compósito é dependente da densificação da fase cerâmica, ou seja é mais lento. Este efeito é confirmado pelos resultados dilatométricos exibidos na Figura 28. Por fim vale ressaltar que ambos os compósitos ultrapassaram os 95% de densificação quando sinterizados a 1000° C por uma hora.

5.1.2 Colagem de fitas

Uma vez obtidas as suspensões estáveis de Cu e Cu-ZrO₂, estudou-se a influência e concentração do ligante adicionado a uma suspensão de cobre puro no sentido de se produzir fitas pelo processo de colagem de fitas (*tape casting*). Os resultados obtidos são mostrados nas curvas de fluxo da Figura 33.

Figura 33: Curva de fluxo para as suspensões de Cobre para diferentes concentrações de ligante.

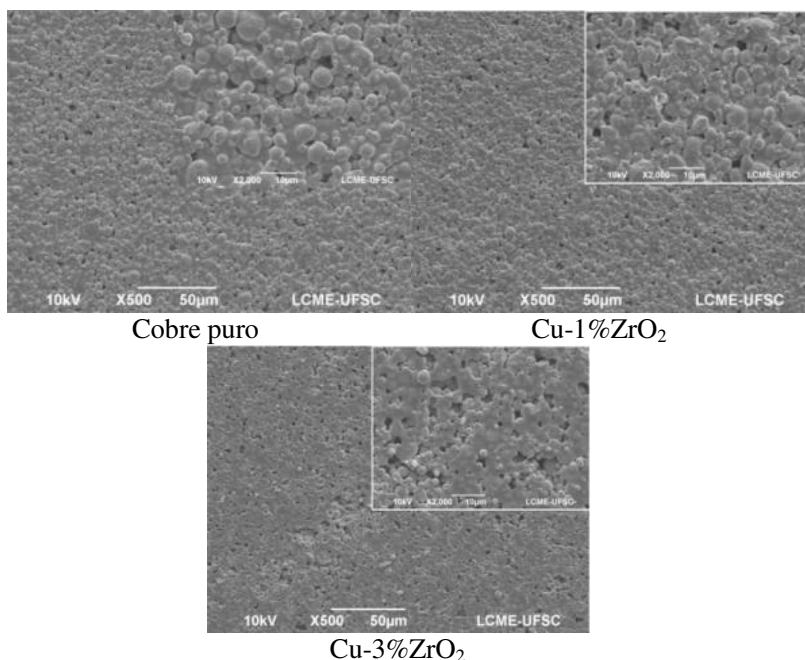


Como pode ser notada, a quantidade de ligante usado produziu alterações nas curvas de formas bem distintas. Adicionando 1% em massa de ligante, houve um aumento considerável na viscosidade da suspensão de cobre. Este efeito sugere que a quantidade adicionada não foi suficiente para recobrir todas as partículas de cobre. Os resultados indicam que, neste caso, as moléculas de ligante produziram um efeito de formação de pontes (*bridges*) entre as partículas da suspensão, aumentando assim sua viscosidade. Contudo, quando se aumentou a concentração para 3% em massa, a resposta foi inversa. A viscosidade da suspensão de cobre apresentou uma significativa fluidificação dada a contribuição do polímero em recobrir homogêneamente as partículas. Também a quantidade de água presente na emulsão do ligante ajudou na redução da viscosidade da suspensão. Resultados semelhantes foram mostrados por Sánchez-Herencia e coautores [87]. Outro detalhe importante de ser comentado foi que para as curvas com a presença do ligante, a saliência na parte intermediária na etapa de subida desaparece, sugerindo que o aditivo que reveste as partículas de cobre apresentou algum tipo de afinidade com o polímero.

A Figura 34 apresenta as imagens das vistas superiores das fitas processadas para os diversos teores de zircônia adicionados. As fitas tiveram seu aspecto microestrutural alterado. Neste caso, nota-se que a porosidade foi aumentada à medida que aumentou a

concentração nanopartículas. Ou seja, o aumento da concentração de nanopartículas mais uma vez interferiu de forma negativa nas propriedades de empacotamento durante o processo de conformação das fitas, assim como no caso dos corpos produzidos por colagem de barbotina (Tabela 13).

Figura 34: MEV das vistas de topo das fitas de cobre e Cu-ZrO₂ nas condições verdes.



Para encerrar a etapa de processamento por colagem, tanto de barbotina quanto de fitas, a Figura 35 estabelece um comparativo entre os valores de densidades relativas a verdes alcançados em valores absolutos. Como mostrado anteriormente, há alguma diferença entre as densidades teóricas das misturas e as medidas, na qual a perda de densificação é mais tênue. Entretanto, a discussão neste caso se dá a partir dos valores medidos. As fitas coladas apresentaram mais baixos valores de densidades se comparado com os compactados colados. Isto se deve ao aditivo polimérico usado para conferir maleabilidade do material. Em se tratando de um

aglomerante que preenche vários espaços vazios, este acaba reduzindo o valor de densidade. Porém, como resultado positivo, tem-se o fato que este polímero contribuiu para a pouca variabilidade das densidades entre as composições. Concluindo, a Figura 36 mostra uma foto da fita de cobre puro processada por colagem com 3% em massa de ligante onde é evidenciada a sua flexibilidade.

Figura 35: Comparativo entre os valores obtidos de densidades a verde dos compactados colados e das fitas produzidas de Cu-ZrO₂.

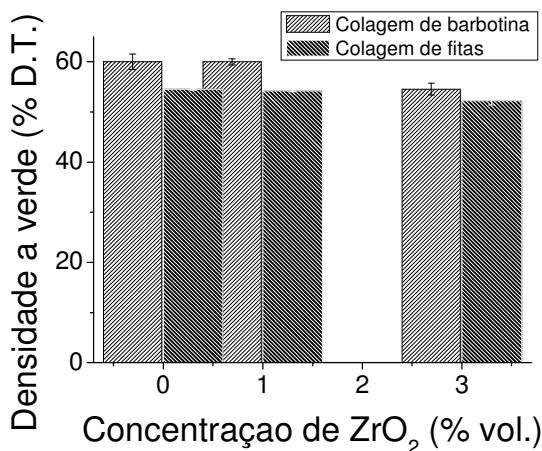
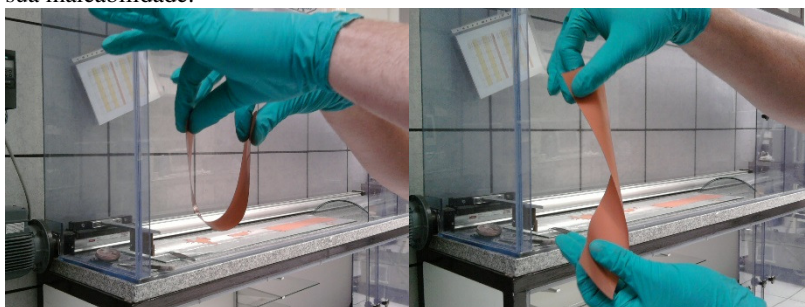


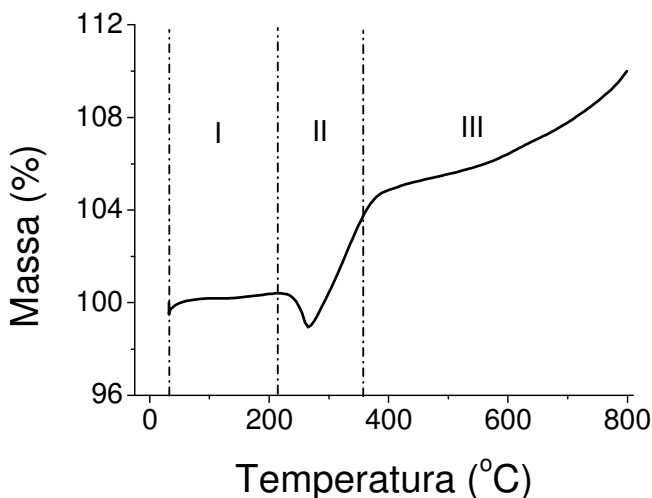
Figura 36: Fita de cobre puro com 3% em massa de ligante. Evidenciando a sua maleabilidade.



5.1.2.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Ensaio preliminares mostraram que a sinterização em atmosfera redutora de $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ não foi efetiva na eliminação completa do ligante, e consequentemente na densificação das fitas. Para solucionar este problema de processamento, buscou-se efetuar uma oxidação superficial mantendo melhor possível a integridade das amostras num ciclo intermediário em atmosfera oxidante em baixa temperatura para que se extraísse o polímero. Logo, realizaram-se ensaios de termogravimetria em atmosfera de oxigênio. O resultado obtido é mostrado na Figura 37 abaixo.

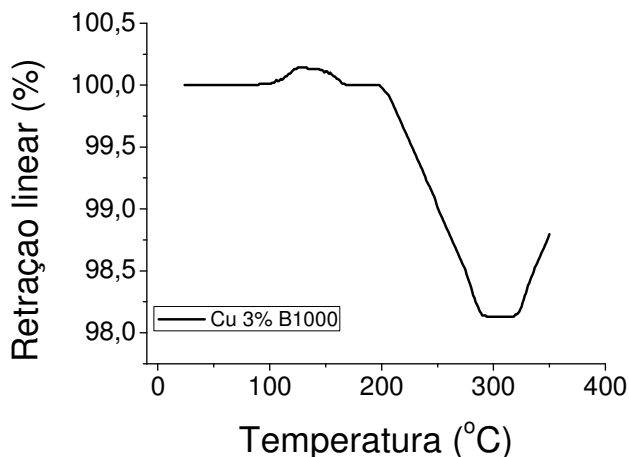
Figura 37: Termogravimetria da fita de cobre com 3% de ligante.



A curva foi dividida em três regiões distintas para facilitar a explicação dos eventos. Na região I, que se estende até os 200°C, não há eventos térmicos significativos. A região II, entre os 200 e 400°C é caracterizada por eventos térmicos competitivos. Inicialmente, ocorre a eliminação do ligante, evento confirmado pela perda inicial de massa no intervalo de temperatura entre 200 e 240°C. O processo de queima do polímero observado envolve a perda de uma quantidade aproximada de 1,5% em massa. A partir desta temperatura, inicia-se o processo de oxidação competitiva do cobre, indicada pelo ganho de massa até os 400°C. A região III do gráfico apresenta um ganho contínuo de massa até a temperatura final do

ensaio, com um ganho total de massa de 10%. Os resultados mostram que existe uma alteração na cinética de oxidação do cobre indicada entre as regiões II e III do gráfico. Esta alteração pode ser explicada pelo fato de que inicialmente ocorre uma oxidação superficial das partículas de cobre que se caracteriza por uma rápida cinética de reação. De fato, pode-se notar que a curva termogravimétrica no intervalo de temperatura entre 240 e 400°C apresenta uma inclinação positiva e acentuada. A partir do 400°C (região II), a presença de uma camada óxida na superfície das partículas fez reduzir a inclinação da curva, ou seja, reduziu a cinética de oxidação por um efeito restritivo de difusão do oxigênio. Na região III, o aumento da temperatura a partir dos 600°C faz a aumentar a cinética de difusão do oxigênio e por consequência a cinética de oxidação volta a ser acelerada. Estes resultados foram importantes para a definição de uma curva de temperatura/tempo para eliminação do ligante dos compactados obtidos por colagem de fita. O resultado mostrado na Figura 38 complementa a definição destes parâmetros de eliminação do ligante. A Figura 38 mostra a curva de dilatometria óptica realizada com uma amostra colada de cobre puro com ligante realizada até os 350°C.

Figura 38: Dilatometria do compactado colado de cobre com 3% de ligante.



Até os 100°C não há nenhum evento térmico significativo. Somente entre 100-170°C, ocorre o primeiro evento caracterizado

por uma expansão devido à eliminação da umidade presente na amostra. Uma brusca retração a partir dos 200°C é identificada e pode ser atribuída à eliminação do ligante, conforme os resultados de análise térmica da Figura 37. Este evento se estende até os 290°C a partir de quando a curva se estabiliza até a os 320°C. Ou seja, a dilatométrica indica que somente a partir dos 320°C a oxidação, já mostrada na análise térmica, começa a se mostrar mais pronunciada. Neste caso, se observa a partir desta temperatura uma expansão devido à formação do óxido que possui menor densidade. Portanto, os resultados conjuntos de termogravimetria e dilatométrica auxiliaram a definição de uma curva de eliminação de ligante das fitas da temperatura ambiente até os 350°C. Nesta temperatura pode-se obter certa oxidação da amostra e, ao mesmo tempo, garante-se a completa eliminação do polímero.

Na Figura 39, podem ser vistas imagens de microscopia óptica das superfícies de fratura das fitas após o tratamento térmico de extração do ligante. Nota-se nas imagens que há uma camada superficial de óxido com tom acinzentado e uma região central, onde percebe-se um “coração negro” que pode ser também associado a formação de óxidos de cobre no interior das amostras. Esta camada acinzentada por ser associada a formação de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, pois está situada em uma região de difusão de oxigênio para o interior da fita colada. Na figura 45, um gráfico representa a espessura desta camada de óxido em função da concentração de ZrO_2 nas amostras.

De acordo com a medição da espessura das camadas, se percebe que há um aumento gradativo e linear em função do aumento da concentração de zircônia. Se a camada de óxido é mais espessa, este é um indicativo de que o oxigênio tem um acesso mais fácil ao interior das fitas, produzindo assim a queima do ligante e posteriormente a oxidação do cobre. De fato, a Figura 35 apresentada anteriormente mostra que a densidade a verde das fitas coladas com 3% de ZrO_2 é a menor dentro das composições, o que confirma que sua porosidade após a extração do ligante deve ser maior que as demais. Quanto mais porosa a microestrutura do compósito, mais acesso o oxigênio tem ao seu interior e maior é a quantidade de óxido formada nas amostras. Este raciocínio pode ser empregado também para esclarecer porque a amostra com 3% de ZrO_2 é aquela que apresenta um “coração negro” muito mais acentuado. Esta etapa de tratamento térmico intermediária gerou resultados distintos na

microestrutura das fitas, como estão mostradas na Figura 40. Foi observado na primeira imagem, referente à região central da fratura da amostra de cobre puro, a formação de finos bastonetes de óxido de cobre com espessuras nanométricas e com direção de crescimento perpendicular à superfície das partículas. Contudo, as imagens referentes às amostras com ZrO_2 mostram que a presença das nanopartículas de zircônia inibiu a formação deste tipo de óxido na superfície das partículas de cobre. Ou seja, as nanopartículas cerâmicas recobrem de forma contínua a superfície das partículas de cobre do compósito, formando uma microestrutura do tipo “*core-shell*”.

Figura 39: MO das fraturas das fitas após a extração do ligante.

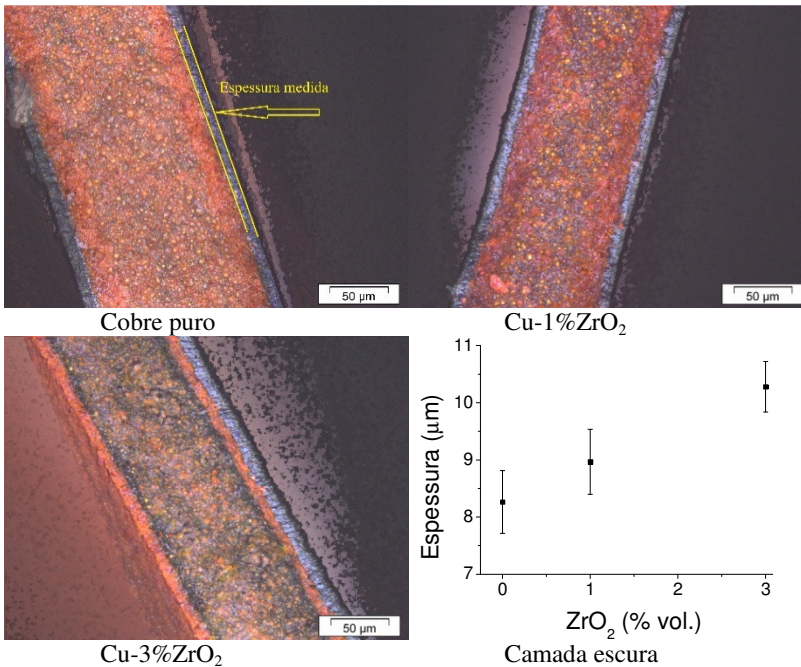
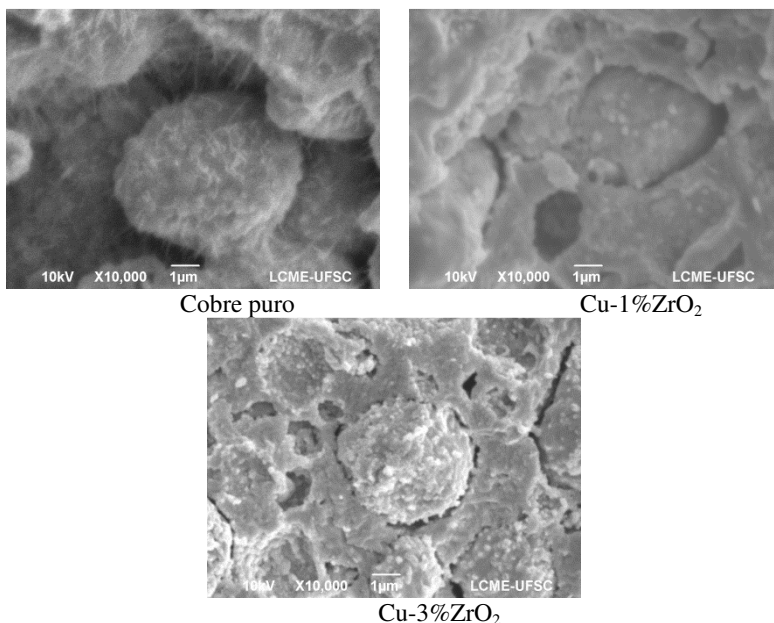


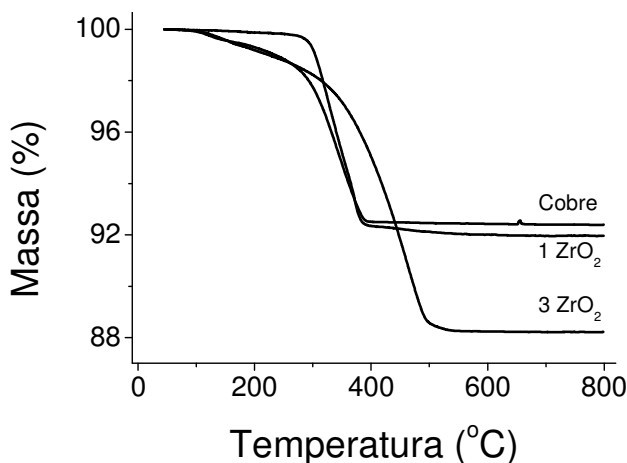
Figura 40: MEV Superfície fraturada das fitas de cobre aos 350°C.



As técnicas de TG foram empregadas também para estudar o processo de redução do óxido de cobre nas fitas após a etapa de extração do ligante. Os resultados são apresentados na Figura 41. A figura representa a perda de massa das amostras com diferentes teores de ZrO₂ durante o aquecimento. Como esperado, a perda de massa é maior quanto maior a quantidade de óxido formada durante a extração/oxidação do ligante. A amostra de cobre puro sofre uma redução brusca de massa no intervalo de temperaturas entre 300 e 400°C e seu valor de perda é de aproximadamente 6%. Neste caso, a velocidade da reação de redução é mais rápida. Entretanto, ocorre a partir de temperaturas mais elevadas. A adição de nanopartículas de ZrO₂ nas amostras antecipou o início da reação de redução de óxidos. No entanto, a velocidade de reação cresce de maneira mais gradual em função do aumento da temperatura (tempo). Essa alteração de comportamento pode ser associada ao mecanismo de difusão/percolação do H₂ através da espessura da fita colada. No caso da amostra de cobre puro, a camada óxida formada deve ser densa dificultando a difusão do H₂, fazendo com que a reação tenha

cinética mais pronunciada a temperaturas amais elevadas. No caso das amostras com ZrO_2 , a porosidade microestrutural produzida pela presença das nanopartículas deve facilitar o processo de percolação do H_2 , antecipando o início da reação. Porém, neste caso, como a quantidade de óxidos na microestrutura é maior, fato demonstrado quando da discussão dos resultados da Figura 45, o intervalo de temperatura (tempo) para a redução completa dos óxidos também fica gradualmente maior. De fato, os dados de perda de massa da Figura 41 mostram que as amostras com 1% e 3% de ZrO_2 apresentam em torno de 8 e 12% de perda durante a redução. Ou seja, se as amostras perderam mais massa durante a redução, deveriam ter uma quantidade de óxidos maior após a etapa de queima do ligante.

Figura 41: Resultados obtidos de termogravimetrias durante o estágio de redução em atmosfera de $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ após a extração do ligante das fitas Cu-ZrO_2 .



Após o ciclo de eliminação do ligante, passou-se para a etapa de sinterização das fitas de Cu e Cu-ZrO_2 . Assim como nos compactados colados, se avaliou a evolução da densificação com o aumento da temperatura variando entre 800 e 1000°C. A Figura 42 mostra os resultados alcançados. As primeiras colunas representam em cor preta as fitas nas condições verdes. Na primeira temperatura de sinterização estudada de 800°C, as densidades não se alteram significativamente, para todas as composições. Por outro lado, quando se eleva a temperatura de sinterização para 900°C há

modificações significativas, principalmente para a amostra de cobre puro, onde se alcança um valor muito elevado de densificação, próximo aos 100%. Aumentos nos valores de densificação nos compósitos também foram observados e superaram 85% das suas densidades teóricas. Com a sinterização realizada aos 1000°C, foram obtidas respostas muito semelhantes ao caso dos compactados obtido por colagem de barbotina (Figura 32). Com as nanopartículas, as fitas de cobre obtiveram os maiores valores de densidades na temperatura de 1000°C. Aliados aos resultados de densificação estão colocados na Figura 43. Os valores obtidos de espessuras das fitas após sinterização. Comparando-se os resultados das Figuras 42 e 43, nota-se a clara correlação entre os resultados apresentados. As fitas que obtiveram maiores valores de densificação foram aquelas que sofreram as maiores retrações em sua espessura. Além disso, à medida que se aumenta a temperatura, se tem maiores retrações das amostras.

Figura 42: Densificação das fitas de cobre e Cu-ZrO₂ em função da temperatura.

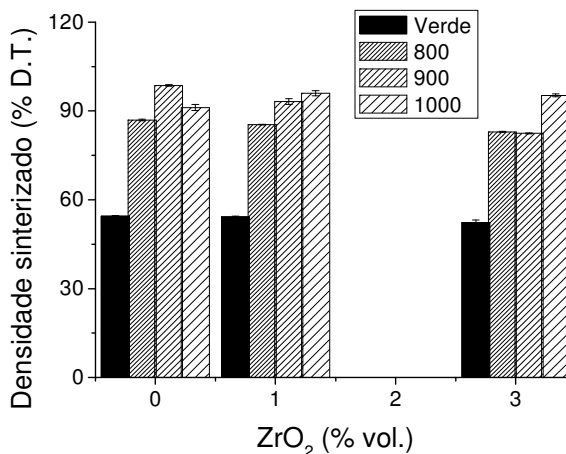
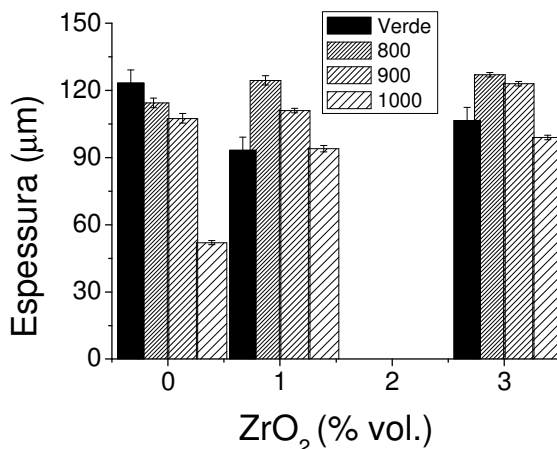
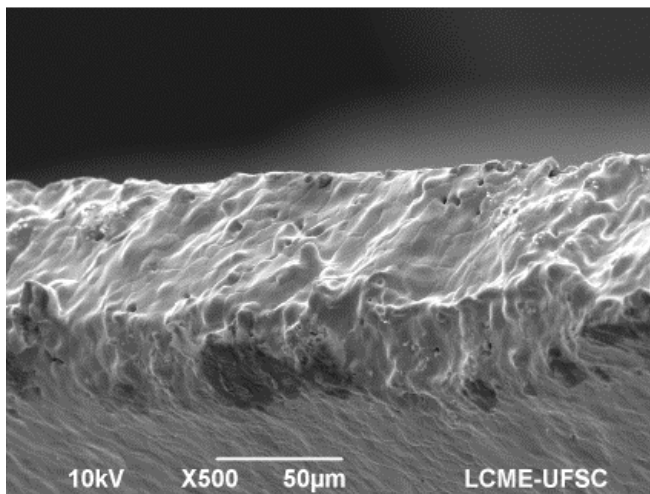


Figura 43: Espessuras das fitas de Cu-ZrO₂ em função da temperatura.

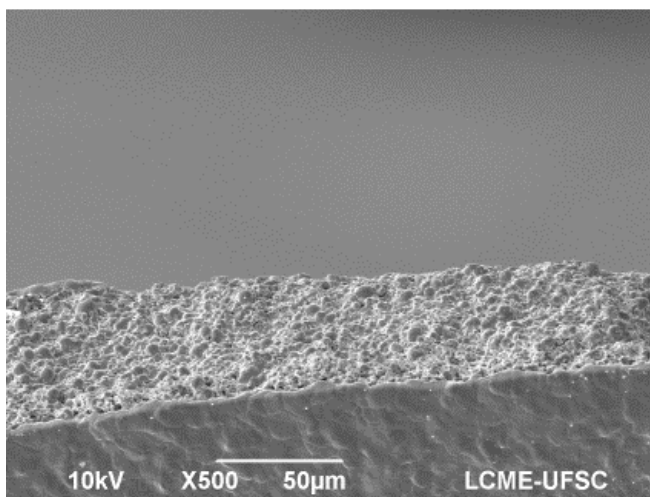


Na Figura 44 são mostradas as vistas laterais das fitas sinterizadas de Cu-ZrO₂ na temperatura de 800°C. Como mencionado anteriormente, o processo de sinterização de cobre puro envolve, além da difusão superficial e volumétrica, também os fenômenos de evaporação e condensação que se refere à superfície das partículas de cobre. Isto é observado nas imagens, onde se são vistas a formação de uma película na composição com 1% em volume de zircônia. A Figura 45 mostra com maior aumento as vistas laterais das fitas. O processo de sinterização foi muito efetivo para o cobre puro, cuja amostra está bem sinterizada e com pouca porosidade residual. A sua superfície se apresenta levemente texturizada com a presença de degraus. A presença das maclas é característica dos metais com estrutura cristalina do tipo CFC que constitui um mecanismo para liberação de energia tanto para deformação plástica como durante tratamento térmico. Como as fitas passaram pelos tratamentos térmicos de oxidação-redução é de se esperar que se formem microdeformações nas amostras. Durante o processo de sinterização em atmosfera redutora, há o rearranjo dos defeitos cristalinos como por exemplo o rearranjo e a aniquilação de discordâncias. A estes eventos de introdução de deformação e alívio de tensões pode ser atribuída a texturização da superfície das partículas. Na presença das nanopartículas de zircônia não foram identificadas superfícies texturizadas, devido a formação de bolsões de nanopartículas que impediram a sinterização.

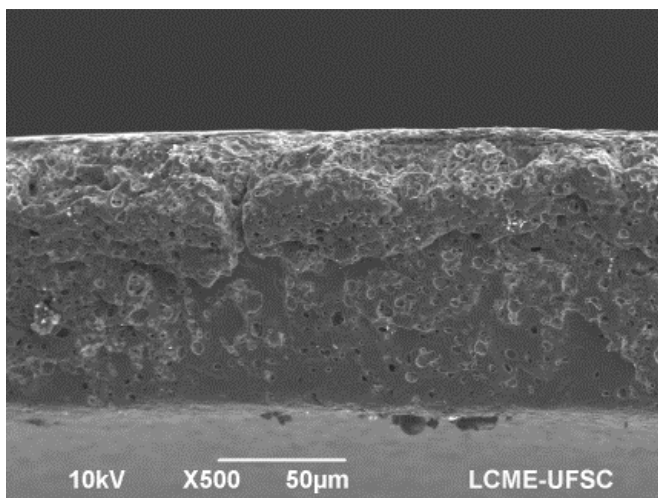
Figura 44: MEV referentes às vistas laterais das fitas de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizadas aos 800°C.



Cobre puro

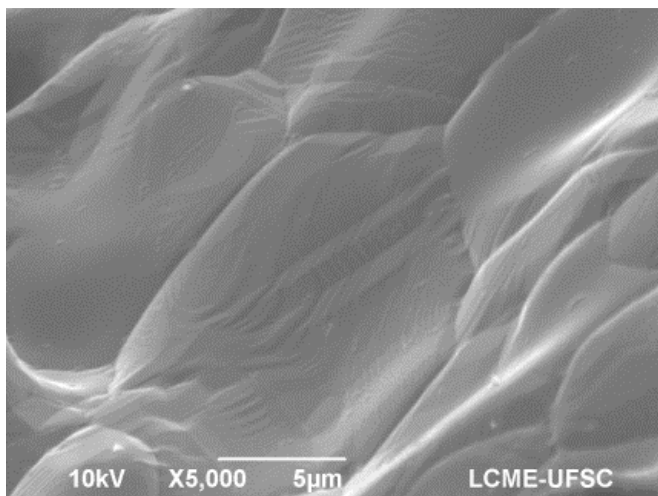


Cu-1%ZrO₂

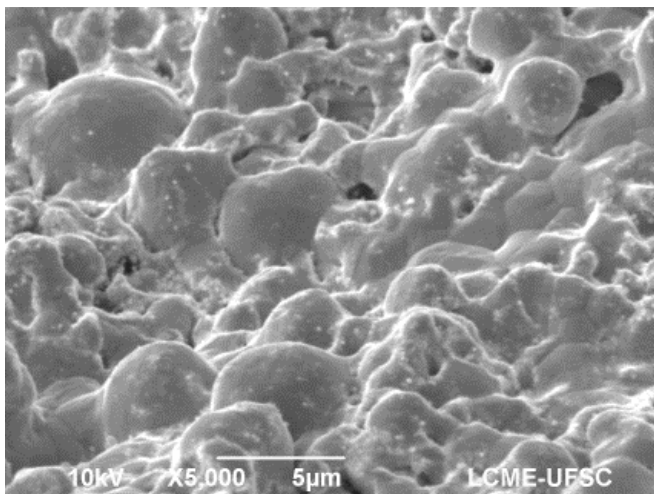
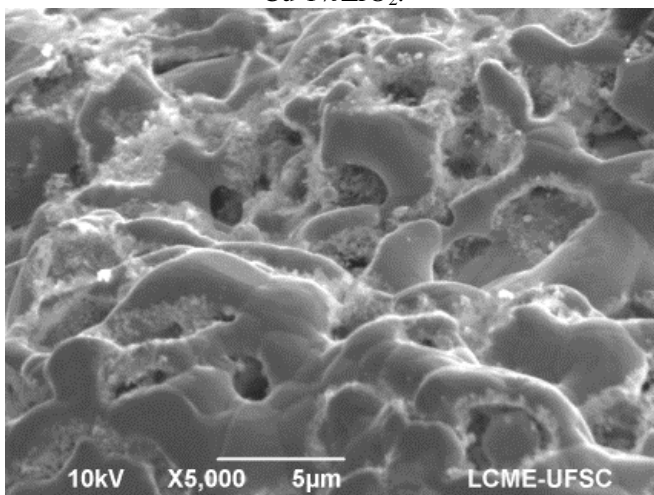


Cu-3%ZrO₂

Figura 45: MEV referentes às vistas laterais das fitas de cobre e Cu-ZrO₂ em maior aumento sinterizadas aos 800°C.



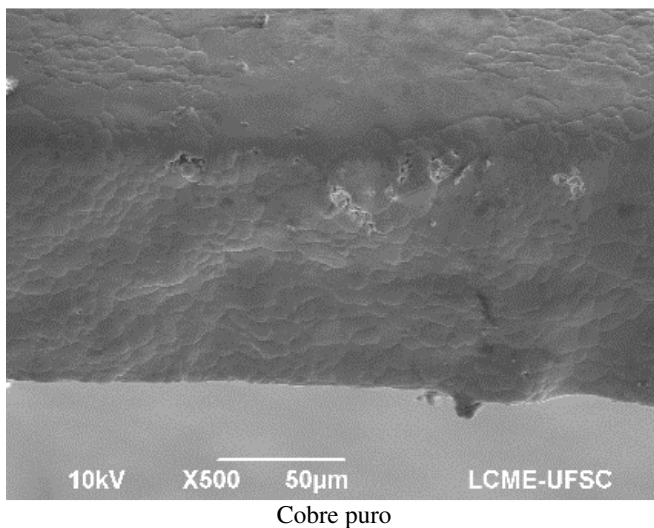
Cobre puro.

Cu-1%ZrO₂.Cu-3%ZrO₂

Na temperatura de sinterização de 1000°C, as fitas apresentaram considerável alteração microestrutural, como podem ser visualizadas na Figura 46. A fita composta apenas de cobre teve aumento da porosidade devido a evaporação de cobre, bem como a presença de crescimento anormal de grão na parte superior da micrografia. Por outro lado, os compósitos Cu-ZrO₂ obtiveram

melhoras seja pela extensão da densificação durante a sinterização como também pela formação da camada de cobre oriunda da evaporação durante o processo de extração do ligante. Em maior aumento, na Figura 47 podem ser observadas as nanopartículas de zircônia e alguma texturização da superfície.

Figura 46: Vista transversal das fitas de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizadas aos 1000°C.



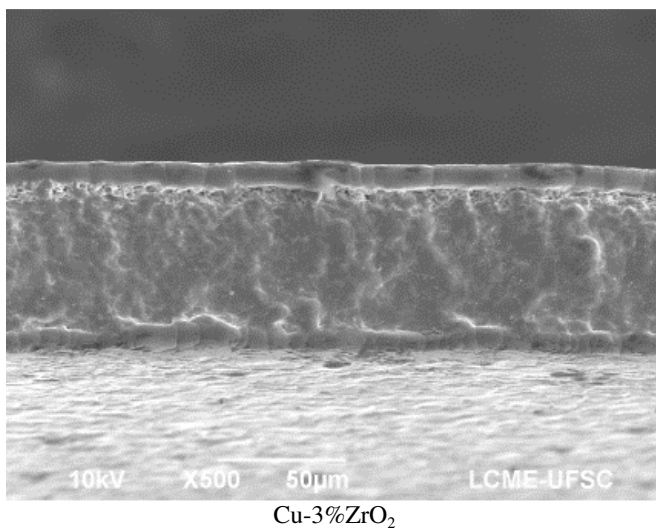
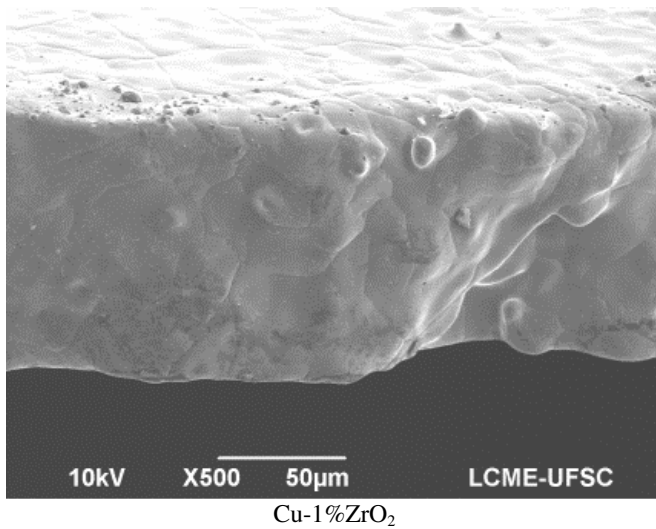
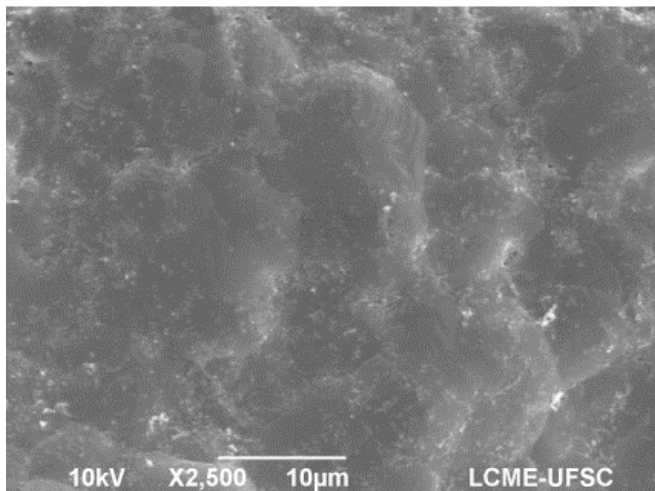


Figura 47: Vista lateral da fita de Cu-3%ZrO₂ em maior aumento sinterizada aos 1000°C.



5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 48 é mostrada, por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a distribuição das nanopartículas de zircônia na fita com 3% em volume de nanopartículas sinterizada em 800°C. Nas extremidades, são vistos aglomerados de nanopartículas. Na Figura 49 é mostrada uma segunda imagem de MET de uma região na qual se obteve um bom padrão de difração de elétrons e por último a imagem em campo escuro (Figura 50). A identificação das distâncias foi em acordo com a carta de número 01-072-1669 37-1484. [88]

Figura 48: Imagem de MET da fita Cu-3%ZrO₂ sinterizada a 800°C.

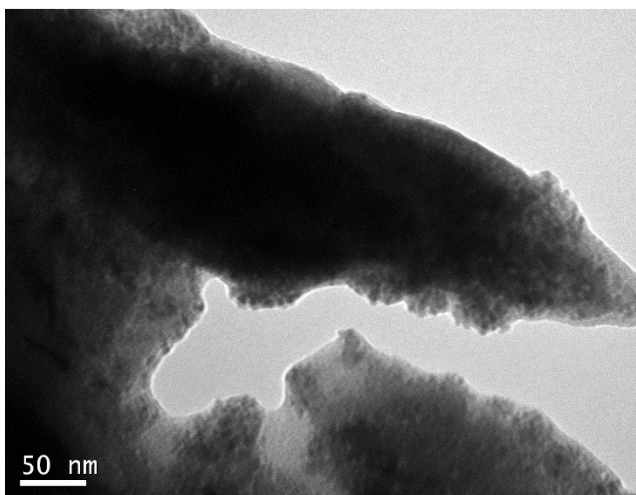


Figura 49: Imagem de MET para a análise por difração de elétrons.

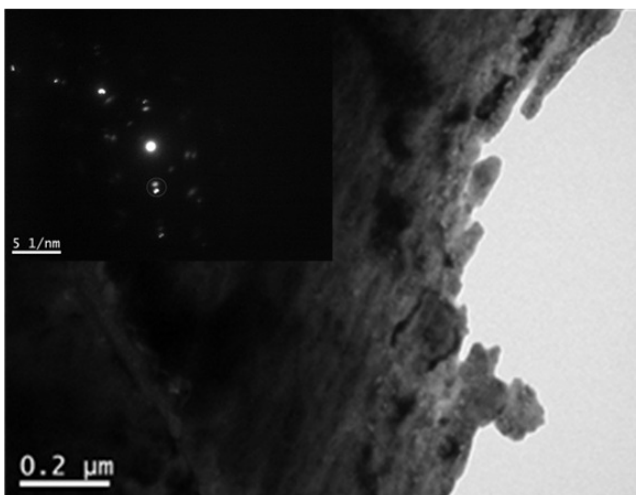
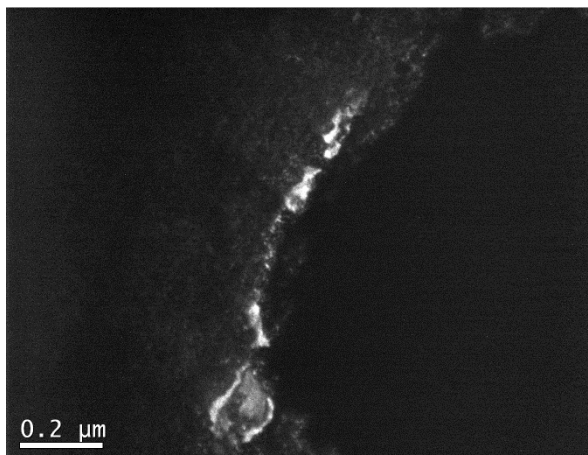


Figura 50: Imagem de MET em campo escuro evidenciando a concentração de zircônia.



4.3 SINTERIZAÇÃO DAS ESPONJAS

As esponjas passaram por três impregnações nas composições de cobre puro e com 1% em volume de nanopartículas de zircônia. Devido a sua maior viscosidade da suspensão, a composição com 3% em volume de zircônia passou por apenas duas impregnações. Todas elas com intervalos de cinco minutos entre as impregnações. Após 24 horas as esponjas foram pesadas para verificar o ganho de massa. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14. Houve pouca variação entre os valores de massa impregnados. Isso pode estar correlacionado com as viscosidades das suspensões de cobre puro e adicionado 1% em volume de nanopartículas. As esponjas impregnadas com a composição de 3% em volume de nanopartículas tiveram menos massa devido a mais alta viscosidade da suspensão.

Tabela 14: Ganho de massa das esponjas impregnadas Cu-ZrO₂.

Composição da esponja	Ganho de massa (g)
Cu	3,4 ± 0,2
Cu-1%ZrO ₂	3,7 ± 0,2
Cu-3%ZrO ₂	2,6 ± 0,2

Da mesma forma que as fitas processadas passaram por uma etapa intermediária de eliminação do ligante, as esponjas sofreram

um tratamento térmico de eliminação material de sacrifício a os 800°C. Os resultados estão mostrados nas Figuras 51 a 54.

A Figura 51 mostra um conjunto de imagens produzidas por MEV das estruturas em menor aumento. Nelas se percebe que as esponjas somente compostas por cobre e com a presença de 1% em volume de zircônia apresentam alterações significativas, principalmente nas suas espessuras de paredes, com grandes variabilidades nas medidas. Por outro lado, quando se parte de uma suspensão com 3% em volume de zircônia, o processo de impregnação foi mais efetivo e a esponja apresentou maior qualidade estrutural, como mostrada na figura. Isto se deve ao fato que a maior viscosidade da suspensão resulta num processo de impregnação mais eficiente, já que a esponja com 3% em volume de nanopartículas passou por somente duas impregnações. As Figuras 52, 53 e 54 mostram regiões específicas das esponjas de cobre, Cu-1%ZrO₂ e Cu-3%ZrO₂ respectivamente em maior aumento. A primeira imagem mostra uma parte da estrutura das paredes da esponja (*struts*). Nota-se a formação de uma estrutura de bastonetes de óxido de cobre. Esta mesma estrutura apareceu nas fitas mostradas na Figura 46a, porém em menor tamanho. Como o processo de eliminação da esponja se deu em temperatura mais elevada e com uma taxa de aquecimento duas vezes mais baixa, houve tempo para que nucleassem cristais de óxidos e crescessem até a formação da microestrutura apresentada. Com 1% em volume de nanopartículas, a microestrutura não apresentou diferenças significativas. Foram observadas algumas erupções nas paredes das esponjas oriundos do processo de combustão do polímero. Por fim, a microestrutura da esponja com 3% em volume de nanopartículas se mostrou muito diferente às outras, com resultados similares a Figura 46c, quando não foram identificados os bastonetes.

Figura 51: Estrutura das esponjas de cobre e Cu-ZrO₂ após a eliminação do material de sacrifício.

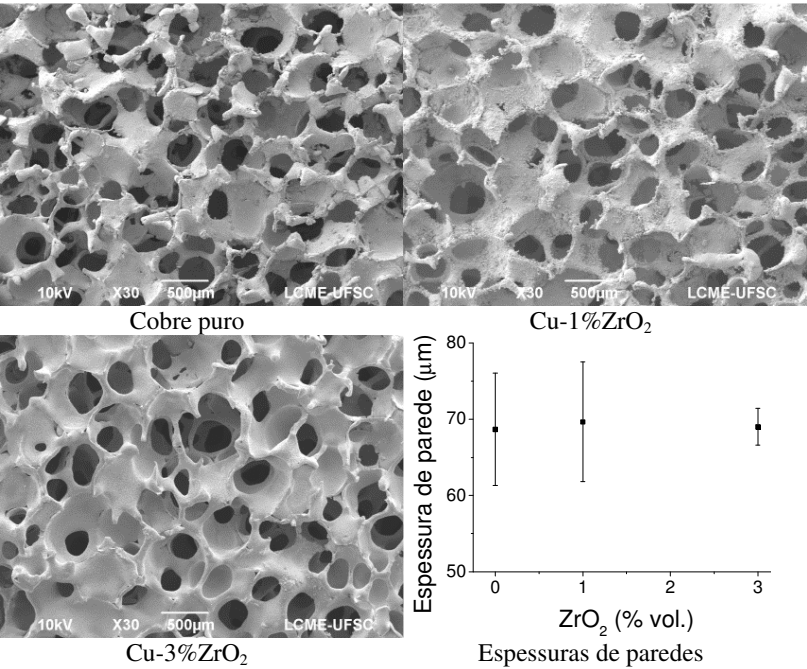


Figura 52: Esqueleto da esponja de cobre após a eliminação do material de sacrifício.

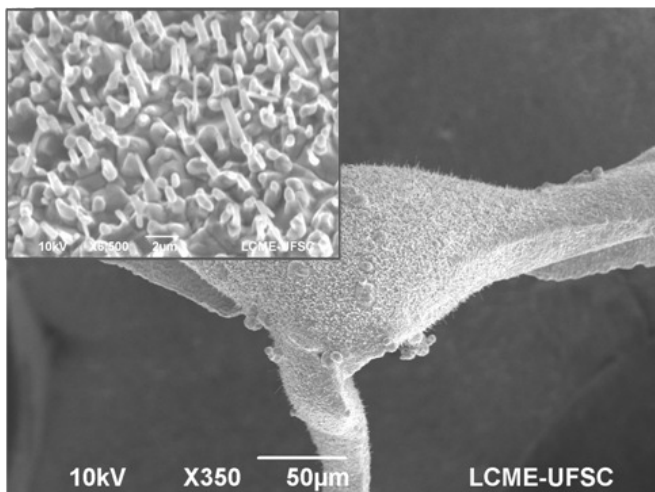


Figura 53: Esqueleto da esponja Cu-1%ZrO₂ após a eliminação do material de sacrifício.

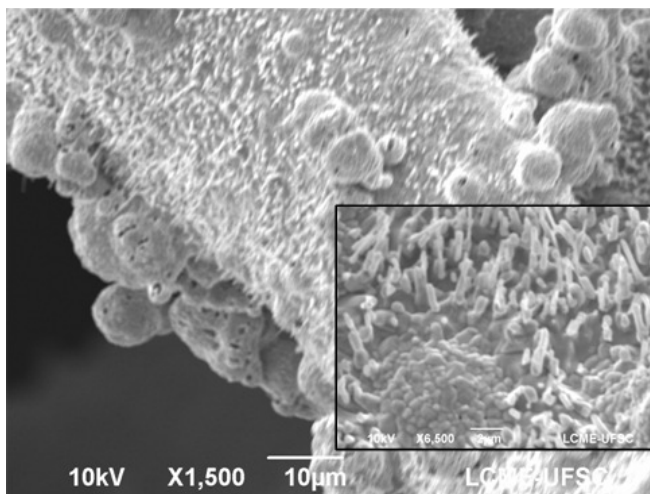
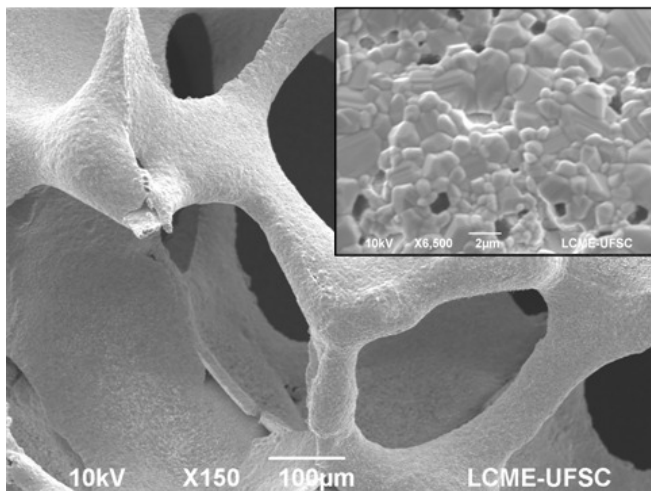


Figura 54: Esqueleto da esponja Cu-3%ZrO₂ após a eliminação do material de sacrifício.



As esponjas foram sinterizadas em atmosfera redutora na temperatura de 800°C, de acordo com as imagens na Figura 53. As microestruturas finais obtidas estão mostradas nas figuras 54 e 55, referentes às esponjas com suas estruturas celulares mantidas após a redução. Em menores aumentos não podem ser vistas grandes alterações microestruturais. Contudo, há um fator importante que é visto de maneira mais evidente na Figura 55 referente a esponja de cobre puro. No *strut* que está no centro da imagem observa-se uma fratura que se regenerou parcialmente. Isto indica que durante o processo de redução e sinterização, o material teve capacidade de se reconstruir através de mecanismos difusivos. Este evento pode ser visto nas outras duas imagens. Quando observadas em maiores aumentos, outras considerações podem ser vistas. Na Figura 56 são comparados os tamanhos de grãos de um *strut* da esponja composta somente por partículas de cobre à esquerda e um *strut* da esponja de cobre adicionados 3% em volume de nanopartículas de zircônia. Percebe-se que há um refino microestrutural evidente, sugerindo que houve um bloqueio físico ao crescimento de grão devido à presença das nanopartículas cerâmicas.

Figura 55: MEV das esponjas de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizadas em 800°C.

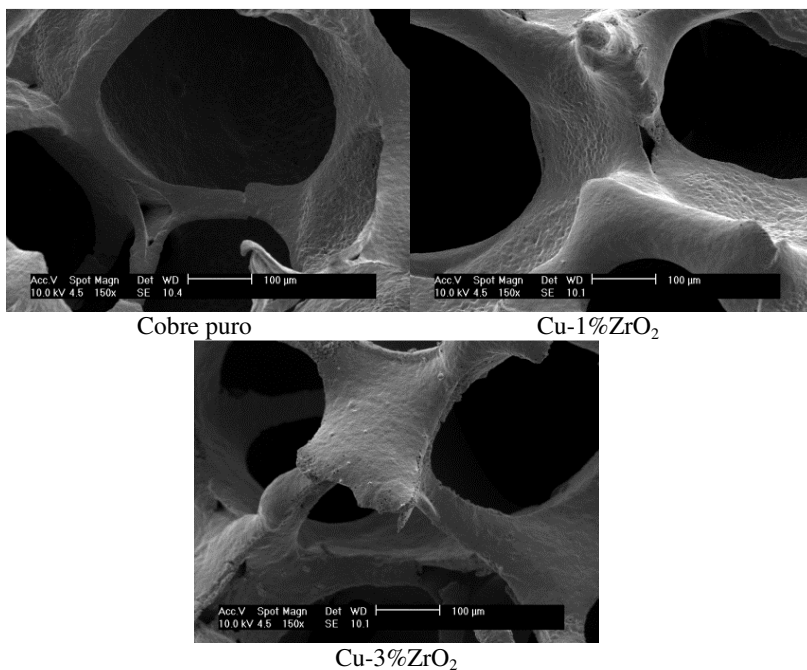
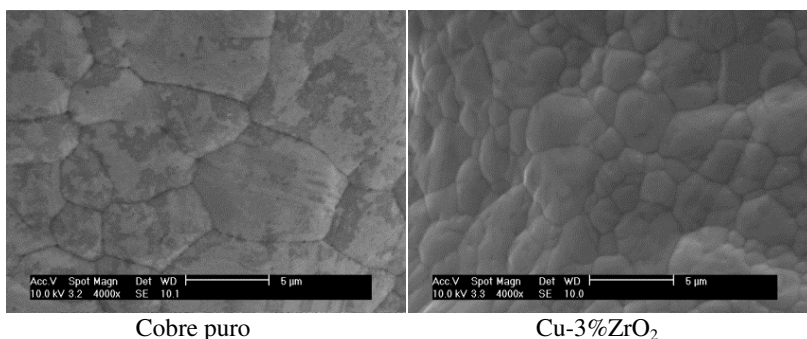


Figura 56: Diferenças entre os tamanhos de grãos das esponjas de cobre puro e Cu-ZrO₂.



A seguir, na Figura 57 é vista a parte frontal de uma fratura do *strut* de uma célula da esponja Cu-3%ZrO₂. A sua superfície se assemelha muito às obtidas por colagem de fitas. Há na superfície a

formação de uma capa densa de cobre, um núcleo com elevada porosidade devido a presença das nanopartículas. Somado a estes dois fatores, também se formou uma capa interna de cobre. Durante o processo de queima da esponja polimérica ao ar atmosférico se tem a formação de diversos compostos nocivos, entre eles o monóxido de carbono (CO), que é um gás com caráter redutor atuante durante a sinterização [89]. Por último, nas Figuras 58, 59 e 60 são apresentados os estágios do processamento das esponjas. Primeiramente, a esponja seca impregnada com as partículas das suspensões. Posteriormente, se teve a eliminação do material polimérico de sacrifício (*template*) com as o material poroso íntegro e na última figura são mostradas as peças já sinterizadas e claramente reduzidas.

Figura 57: Parede fraturada da esponja Cu-3%ZrO₂.

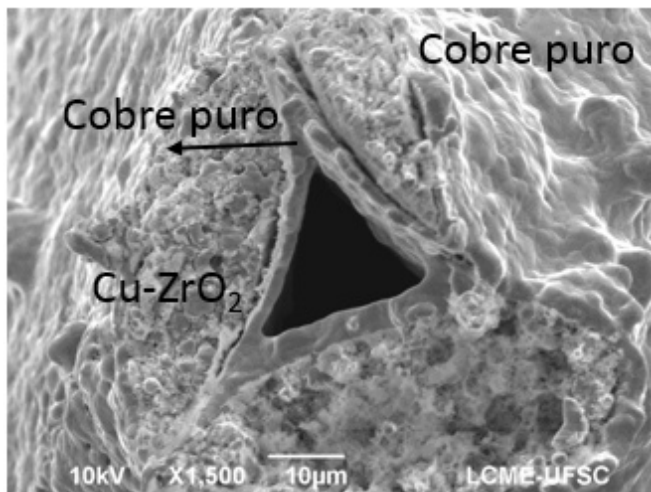


Figura 58: Esponja após o processo de impregnação.



Figura 59: Esponja após a eliminação do polímero a 800°C.

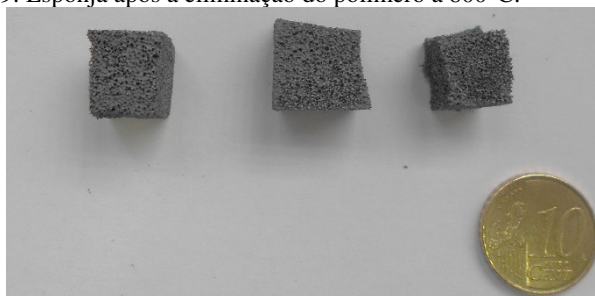
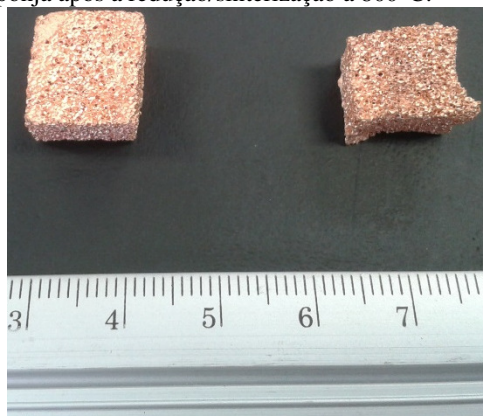


Figura 60: Esponja após a redução/sinterização a 800°C.



4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MICROANÁLISE QUÍMICA (EDS)

Para efetuar a análise de difração de raios X a amostra escolhida foi Cu-3\%ZrO_2 , devido a maior concentração de zircônia. O difratograma obtido é mostrado na Figura 61. Como é visto apenas picos referentes ao cobre puro são identificados de acordo com a carta JCPDS código 03-065-9026. Isso pode ser atribuído a grande diferença nas concentrações dos materiais, com a resolução do equipamento que é de 100 nm. Vale lembrar que o tamanho das nanopartículas de zircônia é 13nm. Há no difratograma um pequeno pico, quase imperceptível referente à zircônia, de acordo com a carta JCPDS código 00-050-1089. Contudo, nesta resolução a sua determinação é restrita, apesar deste se situar no pico de maior intensidade; outros picos de menor intensidade não puderam ser identificados. Entretanto, para contribuir com a identificação real da presença de fase cerâmica, foram realizadas microanálises químicas. Como pode ser visto na Figura 62, há um pico evidente que corresponde ao zircônio e se tratando de uma análise superficial, se sobressai ao cobre.

Figura 61: Difratograma do composto Cu-3\%ZrO_2 sinterizado em 800°C .

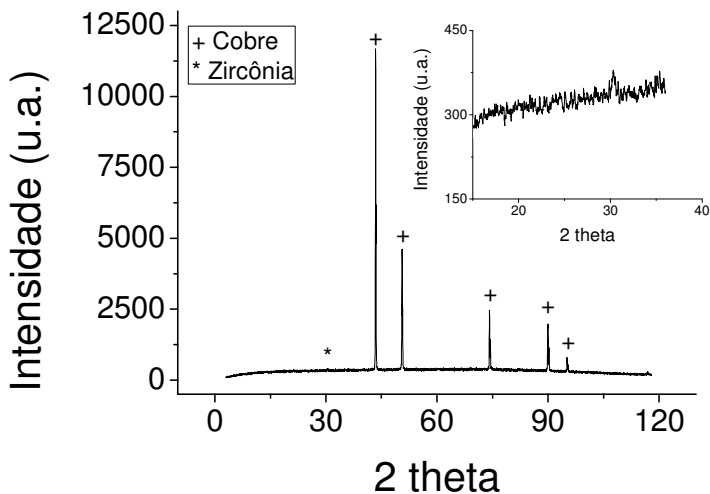
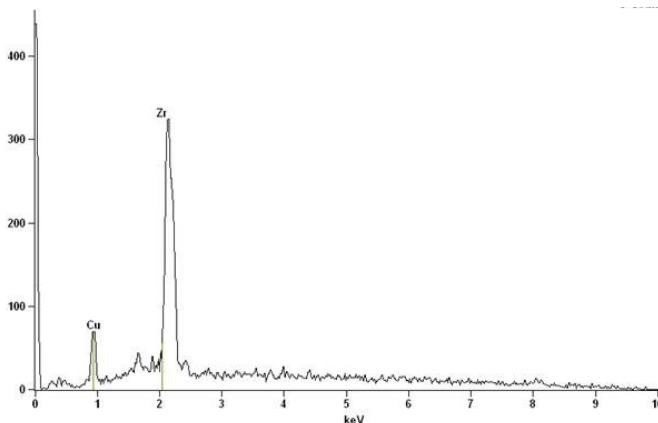


Figura 62: Microanálise química (EDS) do compósito Cu-3%ZrO₂ sinterizado em 800°C.



4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS COBRE E OS COMPÓSITOS CU-ZIRCÔNIA

Nesta seção de capítulo serão apresentados os resultados obtidos sobre os ensaios mecânicos realizados nas amostras obtidas após a sinterização. Para os materiais obtidos por colagem de barbotina foram realizadas medidas de microdureza Vickers e para as fitas sinterizadas, ensaios de tração.

5.1.4 Microdureza Vickers

Os compactados colados de Cu-ZrO₂ tiveram suas durezas medidas em função das temperaturas crescentes de sinterização. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 15 até 17, onde estão correlacionados com os valores de porosidade de cada amostra. Aos 800°C, os valores de microdureza praticamente não são alterados, em relação ao compactado colado de cobre puro, apesar da porosidade estar diretamente relacionada com a concentração de nanopartículas, ou seja, aumentando a quantidade se aumenta a porosidade. Conforme se aumentam as temperaturas de sinterização, houve uma tendência a redução da dureza para as composições sem zircônia e com 1% em volume de nanopartículas. Caso contrário, foi observado um aumento de dureza quando se adicionam 3% em volume de zircônia. Nesta concentração, o recobrimento cerâmico retardou os

mecanismos de evaporação e condensação do cobre, ou seja, em temperaturas muito mais elevadas, as nanopartículas de zircônia ainda contribuem para manter a dureza do material.

Tabela 15: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizados aos 800°C.

Temperatura	800°C	
% ZrO₂	Dureza	Porosidade
0	55 ± 4	5,64 ± 0,06
1	74 ± 2	19,1 ± 0,1
3	63 ± 2	29,5 ± 0,2

Tabela 16: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizados aos 900°C.

Temperatura	900°C	
% ZrO₂	Dureza	Porosidade
0	61 ± 5	3,42 ± 0,03
1	81 ± 3	7,19 ± 0,03
3	71 ± 3	18,3 ± 0,1

Tabela 17: Correlação entre os valores alcançados de microdureza Vickers e a porosidade dos sinterizados colados de cobre e Cu-ZrO₂ sinterizados aos 1000°C.

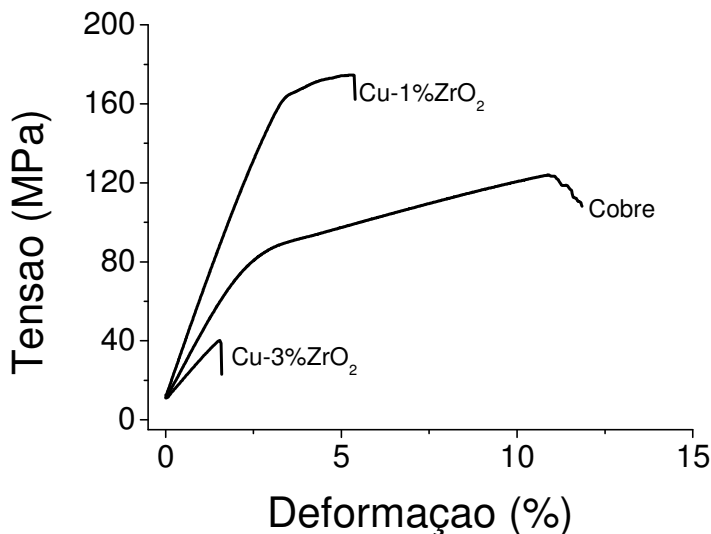
Temperatura	1000°C	
% ZrO₂	Dureza	Porosidade
0	55 ± 4	4,68 ± 0,03
1	74 ± 2	2,18 ± 0,07
3	63 ± 2	2,43 ± 0,13

5.1.5 Resistência à tração das fitas sinterizadas aos 800°C

Para encerrar este capítulo, serão mostradas as propriedades de resistência à tração das fitas sinterizadas aos 800°C, bem como as características das suas superfícies de fratura em função da concentração de nanopartículas de zircônia. A Figura 63apresenta os resultados obtidos dos ensaios de tração realizados nas fitas de Cu-ZrO₂ sinterizadas em 800°C. Os resultados evidenciam que as

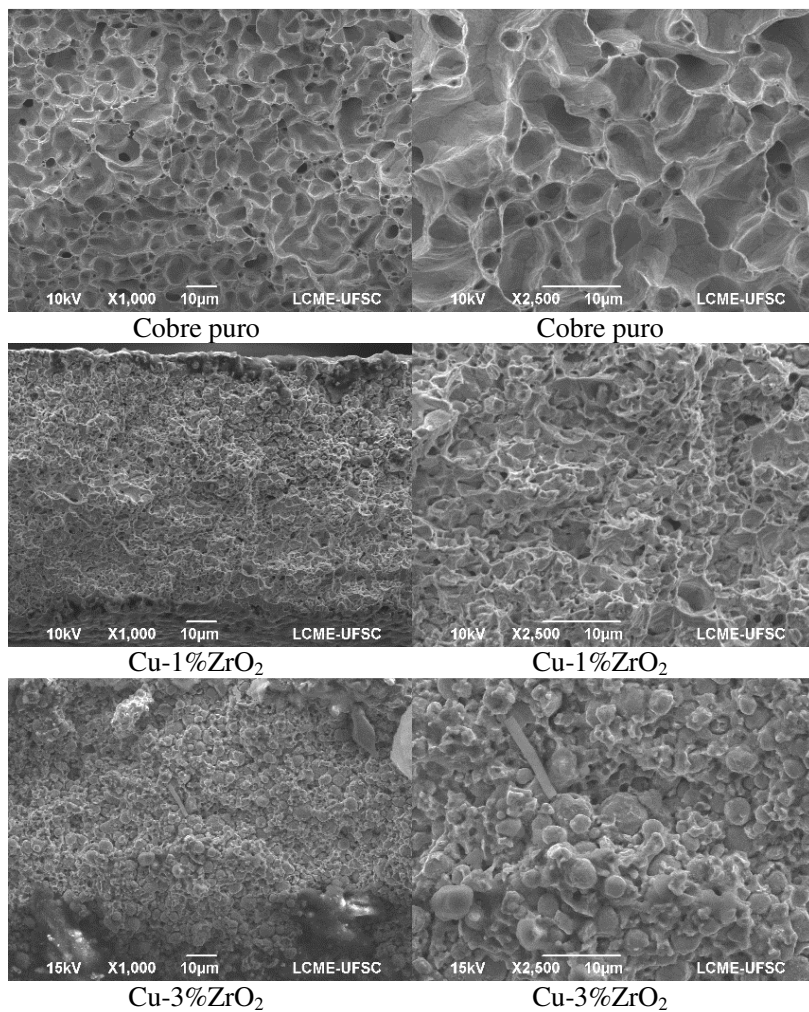
nanopartículas de zircônia atuaram incisivamente nas propriedades mecânicas. A fita de cobre puro apresentou um comportamento típico de um material puro policristalino, que apresenta um limite elástico identificado por uma tensão limite de escoamento, que para a amostra foi de 85 MPa alcançando a sua ruptura com aproximadamente 125 MPa. Durante o regime plástico, o material passa por um processo continuado de endurecimento, caracterizado pelo endurecimento e aumento da sua resistência mecânica, que é explicado por interações entre discordâncias (encruamento) pré-existent e as que foram geradas com a deformação plástica. Nos materiais metálicos policristalinos puros, o aumento da resistência mecânica é devido as discordâncias originadas durante a deformação plástica em grãos com diferentes orientações cristalinas que migram para os seus contornos. Para o caso da presença de precipitados ou partículas de segunda fase dispersas, o mecanismo é mais complexo. Neste caso, deve ser considerada a coerência ou incoerência entre a segunda fase e a matriz. Para o caso do compósito com adição de 1% em volume de zircônia, a curva do ensaio de tração apresenta um considerável aumento na resistência mecânica, alcançando um valor de limite de escoamento de 163 MPa com sua ruptura em 175 MPa. Isto significa um aumento de mais de 90% devido à presença de uma segunda fase mais resistente que a matriz. Este aumento considerável se deve à presença de partículas incoerentes com a matriz onde não há continuidade entre as orientações cristalinas entre a matriz metálica e a dispersão cerâmica. Isto faz com que as discordâncias que se deslocam durante a deformação plástica, ao se deparar com um obstáculo, tenham que desviar ou cortá-la e isso requer energia. Assim, as discordâncias se aglomeram ao redor das partículas. Este mecanismo é conhecido como mecanismo de Orowan [90]. Finalmente, tem-se o resultado para o compósito com 3% em volume de nanopartículas, que apresenta somente com um limite de ruptura em 40 MPa, sem uma região com deformação plástica, característica dos materiais cerâmicos. Este é um resultado esperado, já que a porosidade restante da fita é de 25% do seu volume.

Figura 63: Curva tensão x deformação para as fitas de Cu-ZrO₂ sinterizadas aos 800°C.



Na Figura 64, apresentam-se as superfícies de fraturas das fitas de Cu-ZrO₂ relativas aos ensaios de tração. Primeiramente, tem-se as imagens referentes ao cobre puro. Nota-se que a fratura possui aspecto totalmente dúctil, com a presença de alvéolos (*dimples*). Na presença das nanopartículas de zircônia, a topografia se modifica. Com 1% em volume de zircônia, o modo de fratura se altera para superfície de fratura transgranular, devido à restrição à deformação plástica imposta pelo esforço de tração. Nesta situação, se alcançou o maior valor de resistência mecânica entre as composições. Por último, tem-se as imagens da fita com 3% onde há a ruptura entre os grãos, já que na temperatura utilizada a cerâmica não passa pelos eventos de sinterização, resultando na baixa resistência mecânica.

Figura 64: Superfícies de fraturas das fitas sinterizadas a 800°C.



6 CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho de pesquisa foi possível desenvolver uma metodologia de produção de suspensões aquosas de cobre e processá-las de diversas formas. A etapa inicial de caracterização da matéria-prima levou a parâmetros otimizados para de condução dos trabalhos. As superfícies das partículas se mostraram altamente influenciadas pelo pH da suspensão aquosa, principalmente em valores baixos de pH, que leva à degradação do pó.

O estudo reológico proporcionou condições para a produção de suspensões aquosas com concentrações de sólidos de 58% em volume (92% em massa) ainda com fluidez adequada para ser processada por técnicas coloidais. Posteriormente, iniciou-se a etapa de adição das nanopartículas de zircônia e sua influência nas condições reológicas da matriz de cobre foi avaliada. Os resultados alcançados levaram ao uso de suspensões com até os 3% em volume de sólidos. Esta concentração máxima está relacionada com o baixo valor representativo de área superficial das partículas de cobre.

A primeira técnica de processamento coloidal estudada foi a colagem de barbotina. Os resultados obtidos mostraram valores de densidade a verde muito elevados para a suspensão de cobre puro dada a ampla distribuição dos tamanhos de partículas que proporcionou bom empacotamento das partículas. A presença das nanopartículas de zircônia não interferiu nos valores relativos às densidades de misturas. Ou seja, apesar dos valores medidos serem menores devido ao aumento da viscosidade das suspensões, quando correlacionado com a densidade da mistura, estes não sofreu grandes alterações. Para o processamento por colagem de fitas, aperfeiçoou-se a quantidade de ligante. Os resultados sugeriram interações positivas entre a as partículas do pó de cobre e o aditivo.

Para o estudo térmicos dos sinterizados de cobre e compósitos Cu-ZrO₂, foram determinadas curvas de dilatométricas para compreender a evolução da retração dos compactados processados por colagem. Com os resultados obtidos, foi possível identificar os eventos de sinterização como também o fenômeno de fluência do cobre, já que a curva obtida não se identificou um final de processo. Para a etapa de sinterização das fitas, foram necessárias etapas térmicas intermediárias para extração de ligante com as amostras expostas ao ar e posterior sinterização em atmosfera redutora. Isto levou à formação de uma microestrutura final distinta e interessante.

Os compactados colados tiveram suas propriedades mecânicas caracterizadas através de medições de microdureza Vickers. Os resultados mostraram que tanto a quantidade de nanopartículas adicionadas quando a temperatura de sinterização influenciou os valores obtidos. Na temperatura de sinterização mais baixa, as nanopartículas contribuíram para aumentar a dureza da matriz de cobre, mesmo tendo maior porosidade. Por outro lado, aumentando a temperatura de sinterização, com a evaporação do cobre a dureza diminuiu para o cobre puro e com 1% em volume de zircônia. Isto não foi observado na composição com 3% em volume de nanopartículas.

No caso das fitas sinterizadas, devido aos fenômenos de evaporação e condensação, formou-se uma camada fina de cobre puro. Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, a presença de uma segunda fase cerâmica contribuiu para as melhoras das durezas e da resistência à tração, na concentração de até 1% em volume de zircônia. Isto vem a comprovar que adições de nanopartículas devem ser em concentrações muito baixas para que contribuam de forma positiva. Apesar de todo o processo de obtenção das fitas de cobre e cobre-zircônia ter sido bem sucedido, um dos requisitos para o funcionamento de um ânodo em células SOFC é a presença de um valor mínimo de porosidade. Para esta aplicação específica é necessário um estudo para aumentar a permeabilidade do material.

Por último, pelo processo de réplica se produziram peças com aspecto homogêneo e uma estrutura que se supõe ser auto regenerativa. A fratura da esponja com 3% em volume de nanopartículas de zircônia revelou semelhança com a fita sinterizada, exibindo uma capa de cobre puro, tanto no seu interior quanto externamente. Sendo assim, após a produção de forma reprodutiva e sistemática, consolidação de produtos de cobre e reforçados com nanopartículas de zircônia, os melhores resultados alcançados, combinando propriedades reológicas e mecânicas, foram a de Cu-1\%ZrO_2 .

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao final desta pesquisa surgiram diversas ideias para ampliar a abrangência do trabalho, que se apresentam como sugestão para trabalhos futuros:

1. Realizar experimentos com variação de tempo, espessura e velocidade na obtenção das fitas de cobre;
2. Estudar técnicas para aumentar a porosidade das fitas de cobre;
3. Aplicar liofilização como técnica para obtenção de pós de compósitos a serem utilizados como matéria-prima para injeção ou compactação;
4. Caracterizar os materiais obtidos em relação a suas características elétricas, térmicas e oxidativas;
5. Avaliar as características microestruturais dos compósitos de cobre utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SÁNCHEZ-HERÊNCIA, A. J.; MILLÁN, A. J.; NIETO, M. I.; MORENO, R.. Aqueous colloidal processing of the nickel powder. **Acta Materialia**, v. 49, p. 645-651, 2001.
2. LEE, E. H.; LEE, M. K.; RHEE, C. K. Preparation of stable dispersions of Ni nanoparticles using a polymeric dispersant in water. **Materials Science & Engineering A**, v. 449-451, p. 765-768, 2006.
3. MORA, M.; MORENO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. Nickel sheets from suspensions of the metallic powders in water. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, p. 982-985, 2008.
4. LUSSOLI, R. J. **Nucleação da grafita em ferro fundido cinzento utilizando nanopartículas cerâmicas nanométricas. Tese de Doutorado.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 1 - 210. 2011.
5. HERNÁNDEZ, N.; MORENO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; FIERRO, J. L. G. Surface behavior of nickel powders in aqueous suspension. **Journal of the Physics Chemistry B**, v. 109, p. 4470 - 4474, 2005.
6. FERRARI, B.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Porous nickel coatings on sheets tubes formed by aqueous colloidal processing. **Advanced Engineering Materials**, v. 4, p. 690-694, 2002.
7. LI, Y. GUO, Z.; HAO, J.; REN, S. Gelcasting of metal powders in nontoxic cellulose ethers system. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 208, p. 457- 462, 2008.
8. SANTOS, R. F.; ORTEGA, F. S.; CARDOSO, K. R. **Gelcasting de pós metálicos.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu: [s.n.]. 2010. p. 7310-7320.
9. ORTEGA, F. S.; ROEDEL, S. G. **Dispersão e comportamento reológico de suspensões aquosas de aço inoxidável.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão: [s.n.]. 2010.
10. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling.

Progress in Materials Science, v. 46, p. 1–184, 2001.

11. UPADHYAYA, G. S. **Sintered Metallic and Ceramic Materials - Preparation, Properties and Applications**. [S.l.]: Wiley, 1999.
12. LI, M.; ZINKLE, S. J. Physical and mechanical properties of copper and copper alloys. In: KONINGS, R. J. M. **Comprehensive Nuclear Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2012. p. 667-690.
13. KUNDIG, K. J. A. Copper and copper alloys. In: KUTZ, M. **Handbook of Materials Selection**. New York: John Wiley & Sons, 2002. p. 135-200.
14. YING, D.; ZHANG, D. L. Processing of Cu-Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling. **Materials Science & Engineering A**, v. 286, p. 152–156, 2000.
15. LUO, X.; YANG, Y. C.; LIU, Y. C.; MA, Z. J.; YUAN, M. N.; CHEN, Y. The fabrication and property of SiC fiber reinforced copper matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 459, p. 244 – 250, 2007.
16. TREICHLER, R.; WEISSGAERBER, T.; KIENDL, T. TOFSIMS analysis of Cu–SiC composites for thermal management applications. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 7086 – 7088, 2006.
17. ZHANG, L.; QU, X.; DUAN, B.; HE, X.; QIN, M; LU, X. Preparation of SiCp/Cu composites by Ti-activated pressureless infiltration. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 872 - 878, 2008.
18. TU, J. P.; WANG, N. Y.; YANG, Y. Z.; QI, W. X.; LIU, F.; ZHANG, X. B.; LU, H. M.; LIU, M. S. Preparation and properties of TiB₂ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing. **Materials Letters**, v. 52, p. 448–452, 2002.
19. WU, J. Y.; ZHOU, Y. C.; WANG, J. Y. Tribological behavior of Ti₂SnC particulate reinforced copper matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 422, p. 266–271, 2006.
20. PENG, L. Fabrication and properties of Ti₃AlC₂ particulates

- reinforced copper composites. **Scripta Materialia** , v. 56 , p. 729 – 732, 2007.
21. UDDIN, M. S.; MAHMUD, T.; WOLF, C.; GLANZ, C.; KOLARIC, I.; VOLKMER, C.; HÖLLER, H.; WIENECKE, U.; ROTH, S.; FECHT, H. Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites. **Composites Science and Technology**, v. 70 , p. 2253 – 2257, 2010.
 22. GILBERT, S. M.; GILLAM, E. Deformation of cold-rolled wire-reinforced copper composites. **Composites**, p. 41-51, 1983.
 23. CHEN, T. . W. W. G. . M. H. . L. T. . X. C. Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas. **Journal of Power Sources** , v. 196, p. 2461-2468, 2011.
 24. MARINSEK, M. Ni-YSZ substrate degradation during carbon deposition. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, p. 135-142, 2011.
 25. LEE, W. Y.; HANNA, J.; GHONIEMA, A. F. Improvements to predictions of carbon deposition on the nickel anode of a SOFC under open-circuit conditions., 06 dez. 2013. Disponível em: <<http://hyksos.mit.edu/rgdWebFiles/HannaJES2012.pdf>>.
 26. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
 27. GORTE, R. J.; VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. **Journal of Catalysis** , v. 216 , p. 477–486, 2003.
 28. SILVA, M. A.; BOAVENTURA, J. S.; ALENCAR, M. G.; CERQUEIRA, C. P. Desenvolvimento de protótipo de células a combustível do tipo óxido sólido com reforma direta. **Revista Matéria**, v. 12, p. 99–110, 2007.
 29. LÜ, Z.; PEI, L.; HE, T.; HUANG, X.; LIU, Z.; JI, Y.; ZHAO, X.; SU, W. Study on new copper-containing SOFC anode materials.. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 334, p. 299–303, 2002.
 30. FUERTE, A.; VALENZUELA, R. X.; DAZA, L. Preparation

- and characterisation of SOFC anodic materials based on Ce–Cu. **Journal of Power Sources**, v. 169, p. 47–52, 2007.
31. LEE, S.; KIM, J.; HONG, H.; WOO, S. Fabrication and characterization of Cu/YSZ cermet high temperature electrolysis cathode material prepared by high-energy ball-milling method II. 700°C-sintered. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, p. 614–621, 2009.
 32. MATWEB. **MatWeb - Material Property Data**, 1996. Disponível em: <<http://www.matweb.com/index.aspx>>. Acesso em: 20 Janeiro 2012.
 33. ASM. **ASM Handbook - Properties and Selection. Nonferrous Alloys and Special Purpose Material**. 10. ed. [S.l.]: ASM, v. 2, 1990.
 34. OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
 35. ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Artigo revisão: Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletrostática de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, p. 112-118, 1997.
 36. PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Canberra: Wiley, 2004.
 37. ANDRADE, J. E. **Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do pH. Dissertação de Mestrado**. UFS. Sergipe, p. 1 - 97. 2008.
 38. MIKULASEK, P.; WAKEMAN, R. J.; MARCHANT, J. Q. The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions. **Chemical Engineering Journal**, v. 67, p. 97 - 102, 1997.
 39. RODRIGUES NETO, J. B. **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila - Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 1 - 133. 1999.
 40. LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 2341 – 2359, 2000.

41. JACHMSKA, B.; ADAMCZK, Z. Characterization of rheological properties of colloidal zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2209–2215, 2007.
42. RAO, S. P.; TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 302, p. 553–558, 2007.
43. ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Artigo revisão: Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v. 43, p. 77 - 83, 1997.
44. SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 1557 - 1574, 2000.
45. SETZ, L. F. G. **Processamento coloidal de cromito de lantânio. Tese de doutorado.** Ipen. São Paulo, p. 1-147. 2009.
46. HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science & Engineering A**, v. A202, p. 206 - 217, 1995.
47. ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influence of the molecular weight of polyacrylic deflocculants and pH on the dispersion of α -alumina slips. **Brazilian Journal of Materials Science and Engineering**, v. 1, p. 4 - 15, 1998.
48. SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; HERNÁNDEZ, N.; MORENO, R. Rheological behavior and slip casting of Al_2O_3 -Ni aqueous suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1890 - 1896, 2006.
49. VIEIRA JR., L. E.; RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D. **Rheological study of iron oxide reinforced by ceramic nanoparticles.** Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2011. Florianópolis: [s.n.], 2011.
50. LEE, S.; YOON, S.; CHOI, J.; PAIK, U. A new design strategy for dispersion stabilization of Ni particles based on the surface acid and base properties of Ni particles. **Journal of Colloid and**

- Interface Science**, v. 312, p. 265 - 271, 2007.
51. VIEIRA JR, L. E.; ROFRIGUES NETO, J. B.; KLEIN, A. N.; MORENO, R.; HOTZA, D. Rheological and structural characterization of Ni-SiO₂ nanocomposites produced by aqueous colloidal processing. **Journal of American Ceramic Society**, p. 1 - 5, 2011.
 52. VIEIRA JR, L. E. **Processamento coloidal de compósitos nanoestruturados via moagem de alta energia - Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 1 - 118. 2010.
 53. RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies. **Applied Clay Science**, 2007.
 54. RENGGER, C. KUSCHEL, P.; KRISTOFFERSSON, A.; CLAUSS, B.; OPPERMANN, W.; SIGMUND, W. Rheology studies of highly filled nano-zirconia suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2361 - 2367, 2007.
 55. LEONG, Y. K.; SCALES, P. J.; HEALY, T. W.; BOGER, D. V. Interparticle forces arising from adsorbed polyelectrolytes in colloidal suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 95, p. 43 - 52, 1995.
 56. DORAN, P. M. **Bioprocess Engineering Principles**. San Diego: Academic Press, 1995.
 57. ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Artigo revisão: Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, p. 5-10, 1997.
 58. SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Artliber, 2006.
 59. ZHOU, Z.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V. Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2901 - 2920, 2001.
 60. CHANDER, S. Challenges in characterization of concentrated suspensions. **Colloids and Surfaces A**, v. 133, p. 143 - 150,

1998.

61. REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
62. STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. F. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 86, p. 381 - 393, 1986.
63. BOCCACINI, A. R.; KAYA, C.; CHAWLA, K. K. Use of eletrophoretic deposition in the processing of fiber reinforced ceramic glass matrix composite: A review. **Composites: Part A**, v. 32, p. 997 - 1006, 2001.
64. TSENG, W. J.; LIN, K. Rheology and colloidal structure of aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions. **Materials Science and Engineering A**, v. 355, p. 186 - 192, 2003.
65. GEFFROY, P.; CHARTIER, T.; SILVAIN, J. Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 291 - 299, 2007.
66. ZHOU, Z.; SOLOMON, M. J.; SCALES, P. J.; BOGER, D. V. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. **Journal of Rheology**, v. 43, p. 651 - 671, 1998.
67. FERREIRA, E. E., BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B.; PERES, A. E. C. Reologia de Suspensões Minerais: Uma Revisão. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 581, p. 83 - 87, março 2005.
68. KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science and Engineering**, v. A362, p. 81 - 105, 2003.
69. CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29 - 34, 2007.
70. TWINAME, E. R.; MISTLER, R. E. Tape casting and lamination. In: _____ **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [S.l.]: Elsevier, 2001. p. 9083-9088.
71. SNIJKERS, F.; WILDE, A.; MULLENS, S.; LUYTEN, J. Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural

- product binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1107–1110, 2004.
72. AMORÍN, H.; SANTACRUZ, I.; HOLC, J.; THI, M. P.; MORENO, R.; ALGUERÓ, M. Tape-Casting Performance of Ethanol Slurries for the Processing of Textured PMN–PT Ceramics from Nanocrystalline Powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 996–1001, 2009.
 73. SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. **Key Engineering Materials**, v. 333, p. 39 - 48, 2007.
 74. MORA, M.; GIMENO, F.; AMAVEDA, H.; ANGUREL, L. A.; MORENO, R. Dispersant-free colloidal fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ superconducting thick films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 917–926, 2010.
 75. DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. **Revista Matéria**, v. 13, p. 448–461, 2008.
 76. ALMANZA, A. M. H. **Processamento e caracterização de zircônia estabilizada com ítria para queimadores porosos radiantes**. UFSC. Florianópolis, p. 1-145. 2012.
 77. PENNING, E. C. M.; GRELLER, W. Precise nondestructive determination of the density of porous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 1268 - 1270, 1989.
 78. DAL BÓ, M.; NEVES, W. F.; AMARAL, S. Substituição do mercúrio por água na determinação da densidade aparente do suporte cerâmico cru. **Cerâmica Industrial**, v. 7, p. 42 - 46, 2002.
 79. PÉREZ., S. V. **Química de las disoluciones: Diagramas y cálculos gráficos**. Madrid: Alhambra, 1979.
 80. FARRIS, R. J. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. **Transactions of the Society of Rheology**, v. 12, p. 281-301, 1968.
 81. MILLÁN, A. J.; NIETO, M. I.; MORENO, R. Near-net shaping of aqueous alumina slurries using carrageenan. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 297–303, 2002.
 82. SANTACRUZ, I.; NIETO, M. I.; MORENO, R. Rheological characterization of synergistic mixtures of Carrageenan and

- locust bean gum for aqueous gelcasting of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 2432–2436, 2002.
83. GREGOROVÁ, E. et al. Rheology of ceramic suspensions with organic or biopolymeric additives part III: Suspensions with starch. **Ceramics – Silikáty**, v. 52, p. 250-259, 2008.
 84. BRETT, J.; SEIGLE, L. Shrinkage of voids in copper. **Acta Metallurgica**, v. 11, p. 467-474, 1963.
 85. SMITHELLS. **Smithells Metals Reference Book**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heineman, 1999.
 86. VIEIRA JR., L. E.; RODRIGUES NETO, J. B.; KLEIN, A. N.; MORENO, R.; HOTZA, D. Effect of mechanical activation on microstructure and mechanical properties of aqueous colloidal processed nickel metal matrix nanocomposites. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 195-199, 2012.
 87. SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; HERNÁNDEZ, N.; FERRARI, B.; MORENO, R. Complex structures by colloidal powder processing. In: JURADO, J.; EGEA, J. R. J. **Processing and microstructure-property relations in SOFC components and ceramic gas-separation membranes**. Madrid: CSIC, 2002. Cap. 12, p. 1-129.
 88. SMITH, D. K.; NEWKIRK, H. W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 18, p. 983-991, 1965.
 89. GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspecto do comportamento dos polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, p. 23-38, 1998.
 90. MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica**. São Paulo: Edgard Blücher, 182.
 91. ANJOS, R. D.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Sol de sílica como agente ligante em suspensões cerâmicas. **Cerâmica**, v. 52, p. 161 - 166, 2006.
 92. YAO, X.; TAN, S.; HUANG, Z.; JIANG, D. Dispersion of talc particles in a silica sol. **Materials Letters**, v. 59, p. 100 - 104, 2005.
 93. CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering:**

- An Introduction. 5. ed. [S.l.]: Wiley & Sons, 2000.
94. DINGER, D. R. **Characterization Techniques for Ceramists**. Kearney: Morris Publishing, 2005.
 95. SOLAR. **Critical melting points and reference data for vacuum heat treating**. Souderton, p. 1-42. 2010.
 96. HERNÁNDEZ, N.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route. **Acta Materialia**, v. 53, p. 919–925, 2005.
 97. EASLER, K.; KUANG, K. **Fuel cell electronics packaging**. New York: Springer, 2007.
 98. SAMES, N. **Fuel cell technology**. London: Springer, 2006.
 99. ARGÜELLO, V. M. **Solid oxide fuel cells processed by aqueous tape casting and constrained calendering**. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis, p. 1-113. 2013.
 100. FARIA, C. A. J. L. **Fabrico de micro fuel cell utilizando processos de produção de micro eletrônica com silício**. **Dissertação de Mestrado**. Universidade do Minho.. Guimarães. 2012.
 101. ZHU, B.; LIU, X.; SUN, M.; JI, S.; SUN, J. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Solid State Sciences** , v. 5 , p. 1127–1134, 2003.
 102. AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, p. 189-197, 2007.
 103. KIM, H.; PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. A693-A695, 2001.
 104. ZHAN, Z.; LEE, S. I. Thin film solid oxide fuel cells with copper cermet anodes. **Journal of Power Sources** , v. 195, p. 3494–3497, 2010.
 105. TUCKER, M. C. et al. Cu–YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering. **Journal of Power Sources** , v. 195, p. 3119–3123, 2010.
 106. YUN, J. W.; YOON, S. P.; PARK, S.; KIM, H. S.; NAM, S. W.

- Analysis of the regenerative H_2S poisoning mechanism in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ -coated Ni/YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 787-796, 2011.
107. VENÂNCIO, S. A. I.; GURIERRES, T. F.; SARRUF, B. J. M.; MIRANDA, P. E. V. Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS. **Revista Matéria**, v. 13, p. 560–568, 2008.
 108. MCINTOSH, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. An examination of lanthanide additives on the performance of Cu/YSZ cermet anodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3815-3821, 2002.
 109. MURRAY, E. P.; TSAI, T.; BRNETT, S. A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. **Nature**, v. 400, p. 649-651, 1999.
 110. ZHANG, L.; JIANG, S. P.; HE, H. Q.; CHEN, X.; MA, J.; SONG, X. C. A comparative study of H_2S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. I235-I2368, 2010.
 111. AGUIAR, P.; ADJIMANA, C. S.; BRANDON, N. P. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming. **Journal of Power Sources**, v. 138, p. 120–136, 2004.
 112. ARAÚJO, A. S.; SOUSA, B. V.; LIMA, S. P.; RANGEL, M. C.; RODRIGUES, M. G. F. **Catalisador de níquel suportado em zeólita NaY para reação de reforma a vapor do metano**. 4o PDPETRO. Campinas: [s.n.]. 2007.
 113. ZHU, Y.; MIMURA, K.; LIM, J.; ISSHIKI, M.; JIANG, Q. Brief review of oxidation kinetics of copper at 350°C to 1050°C. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 1231-1237, 2006.
 114. SOUZA, E. J.; GUAREZI, M. M.; EGER, E.; FERRER, M. H. **Estudo da formação do filme de óxido obtido durante o tratamento térmico de oxidação pós-nitretação do aço AISI H13**. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande Paraíba: [s.n.]. 2010.
 115. FERNANDES, S. M. C. **Influência das terras-raras sobre a oxidação**. Tese de Doutorado. IPEN. São Paulo, p. 1-142. 1999.

